Т. В. ДРОЗДОВА

ГЕОХИМИЯ АМИНОКИСЛОТ

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ
И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. В.И.ВЕРНАДСКОГО

Т.В. ДРОЗДОВА

ГЕОХИМИЯ АМИНОКИСЛОТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1977

УДК 550.4

Геохимия аминокислот. Дроздова Т.В. М., "Наука", 1977 г.

В книге представлены современные данные о распространении аминокислот в водах и осадках современных морей и океанов, в осадочных породах и палеонтологических остатках организмов. Даны представления об условиях консервации аминокислот и путях их превращений в осадочных отложениях. Показано участие аминокислот в образовании гуминовых кислот, меланоидинов, керогена осадочных пород, в концентрации ряда химических элементов, в сорбции органического вещества на силикатах.

Установлена природа "свободных" и "связанных" аминокислот в осадочных отложениях и палеонтологических остатках организмов и в связи с этим показано значение исследований содержания аминокислот для получения новых данных о геохимической истории осадочных образований разного геологического возраста.

Ответственный редактор

доктор биологических наук
С.М. МАНСКАЯ

Д $\frac{20805\text{-}528}{055(02)\text{-}77}$ 192-77

© Издательство "Наука", 1977 г.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время многие исследователи разных направлений геохимии стремятся выяснить роль органического вещества в геохимических процессах, происходящих в верхней части оболочки Земли, в осадочных отложениях разного геологического возраста. В своей работе "Живое вещество в биосфере" В.И. Вернадский писал: "Жизнь захватывает значительную часть атомов, составляющих материю земной поверхности. Под ее влиянием эти атомы находятся в непрерывном интенсивном движении. Из них все время создаются миллионы разнообразнейших соединений. И этот процесс длится без перерыва десятки миллионов лет, от древнейших археозойских эр до нашего времени, в основных чертах оставаясь неизмененным". И далее: "... прекращение жизни было бы неизбежно связано с прекращением изменений, если не всей земной коры, то, во всяком случае, ее поверхности – лика Земли, ее биосферы" [38].

Растительный и животный мир определяет состав атмосферы, оказывает влияние на химию морей, океанов, рек и озер. В течение длительного геологического времени живые организмы принимали участие в образовании известняков, доломитов, в образовании многих месторождений железа, марганца, алюминия, сульфидных месторождений и т.д. [207, 43]. Велика роль живых организмов и продуктов их распада в разрушении горных пород, в образовании почв. В своей вступительной статье к монографии "Геохимия органического вещества" [169] А.П. Виноградов отмечает, что со времени образования живых организмов на Земле "... живое вещество – организмы, продукты их жизнедеятельности, органогенные остатки и органические вещества – играют все возрастающую роль в геохимических процессах, изменяя их ход. Нам трудно отделить геохимическую роль живого вещества от геохимической роли органических веществ, образовавшихся после гибели организмов". Следовательно, не только живое вещество, т.е. совокупность всех живых организмов в целом, но также органическое вещество остатков организмов и продукты его превращения играют огромную роль в геохимических процессах [38, 39, 40, 41, 43, 45].

Интерес к изучению роли органических остатков и продуктов их преобразования в геологических условиях связан как с новыми представлениями о широком распространении органического вещества в осадочных породах, так и со многими практическими наблюдениями, помогающими решать ряд народнохозяйственных задач. Так, например, установлены факты накопления ряда редких металлов в торфах, углях, битуминозных сланцах, в ряде случаев обнаружена связь между концентрацией редких элементов и количеством рассеянного органичес-

кого вещества осадочных пород. Большой интерес представляет изучение процессов образования энергетически важных природных материалов, таких как торф, уголь и нефть, основную массу которых составляет ископаемое органическое вещество, а также битуминозных сланцев. В последнее время установлена возможность связывать поиски нефти и газа с наличием определенных фракций органического вещества в осадочных породах и подземных водах разных глубин. Исследования последних десятилетий показали, что практически во всех осадочных породах содержится ископаемое органическое вещество. По подсчетам Ханта [405], общее количество органического вещества в осадочных породах более $3{,}8 \cdot 10^{15}$ *т* (около 2% от общего количества осадков, отложенных на Земле за последние 3–4 млрд. лет). При этом наибольшее количество ископаемого органического вещества осадочных пород находится в рассеянном состоянии в глинистых отложениях – $3{,}6 \cdot 10^{15}$ *т* (95%), а также в известняках, песчаниках. В углях сосредоточено $6 \cdot 10^{12}$ *т* ископаемого органического вещества (1/500 часть от органического вещества осадочных пород), в нефтях – $1{,}5 \cdot 10^{12}$ *т*, а в пластовых водах – $2{,}5 \cdot 10^{12}$ *т*. В настоящее время многие исследователи уже не ограничиваются определением общего содержания органического углерода в осадочных отложениях, а пытаются установить химическую природу ископаемого органического вещества. В результате применения современных физико-химических методов удалось обнаружить в составе ископаемого органического вещества разных типов ряд природных биохимически важных органических соединений: аминокислот, углеводов, ароматических соединений, органических кислот и др. Всего около 500 органических соединений.

Накопленный за последнее время в мировой литературе материал о содержании органического вещества в осадочных отложениях разного геологического возраста послужил основой для появления новых научных направлений в геохимии, еще не имеющих четких границ: геохимии органического вещества, палеобиогеохимии, палеобиохимии, молекулярной палеонтологии и направления более общего характера, получившего широкое признание в последние годы,– органической геохимии. Эти направления возникли на основе биогеохимии как науки, основанной В.И. Вернадским и получившей свое дальнейшее развитие в трудах А.П. Виноградова. Возникновение этих направлений объясняется основным стремлением научной мысли – понять роль и значение организмов и отдельных природных органических соединений в геохимических и геологических процессах. Появление этих направлений связано с необходимостью глубокого и тщательного изучения путей преобразования и условий сохранности органических соединений, их роли в диагенезе осадочных отложений, в миграции и концентрации химических элементов в течение геологического времени. В последнее время в мировой литературе появилось несколько монографий и сборников, авторы которых характеризуют роль органического вещества в геохимических и геологических процессах. В течение нескольких лет проводятся международные симпозиумы и конгрессы по органической геохимии, труды которых регулярно публикуются в виде сборников

серии "Advances in Organic Geochemistry". Часть статей из этих сборников была переведена на русский язык и опубликована, в том числ в сборнике "Органическая геохимия" [185, 186] и в сборнике "Диагене и катагенез осадочных образований" [78]. Заслуживают внимания опубликованные в 1971–1975 гг. материалы 1 и 3-го Всесоюзных семинаров п органическому веществу современных и ископаемых осадков.

За последние 20 лет накоплен большой фактический материал п обнаружению и распространению отдельных органических соединений осадочных образованиях разного геологического возраста, в природны водах, а также в метеоритах, пепле вулканов, в лунных породах Значительное число исследований посвящено абиосинтезу индивидуальных органических соединений.

Среди органических соединений, встречающихся в разных геологических объектах, большое место занимают аминокислоты. Прошло более 20 лет с того времени, когда проф. Эйбелсон [267, 268] впервые обнаружил аминокислоты в скелетных остатках ископаемых организмов разного геологического возраста, а также в некоторых образцах осадочных пород. Это сообщение Эйбелсона произвело переворот в представлениях многих ученых, считавших до этого времени, что в подобных геологических объектах органическое вещество и тем более аминокислоты полностью отсутствуют. С этого момента многие исследователи с увлечением начали поиски аминокислот в осадочных породах и остатках ископаемых организмов, успешно используя при этом методы хроматографии. В 1963 г. Эйбелсоном [269] впервые была опубликована статья, в которой был представлен обзор работ по геохимии аминокислот за 10 лет. Более новая сводка по распространению белков, пептидов и аминокислот была опубликована Хейром в 1969 г. [379].

Внимание исследователей к изучению аминокислот в осадочных отложениях разного геологического возраста объясняется тем, что, с одной стороны, аминокислоты в том или ином количестве теперь найдены во всех осадочных породах, с другой стороны, тем, что они являются структурными составными частями биохимически важных соединений – белков и могут служить показателем существования древних организмов в породах, что представляет интерес для ряда областей геохимии, в том числе для изучения генезиса горючих ископаемых, для восстановления геохимической истории той или иной осадочной породы, для палеобиогеохимии и др. За последние годы накоплен большой материал по распространению аминокислот в осадочных образованиях, включая докембрий. При этом некоторые исследователи не ограничиваются простым определением аминокислот, а пытаются связать их присутствие с условиями осадкообразования, диагенезом, катагенезом пород, с процессами метаморфизма, а также ищут причины сохранения аминокислот в породах и остатках ископаемых организмов в течение геологического времени. В то же время сведения о присутствии аминокислот в геологических объектах часто истолковываются без должного критического обсуждения, без учета возможной контаминации за счет современной микрофлоры.

Глава I

ОСТАТКИ ОРГАНИЗМОВ - ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СОВРЕМЕННЫХ И ИСКОПАЕМЫХ ОСАДКАХ

Исследование органического вещества в современных и ископаемых осадках имеет большое значение для восстановления геологической истории Земли, дает основание для суждений о происхождении биосферы, эволюции атмосферы, процессов осадконакопления в древних морях, для определения полеоклимата, развития жизни в прежние геологические эпохи и путях накопления отдельных редких элементов в осадочных отложениях и т.д.

Первичная атмосфера на нашей планете была бескислородной и носила восстановительный характер. Первые простейшие организмы появились в океанической воде, так как в то время жизнь могла развиваться только в условиях экранирования от крайнего ультрафиолетового излучения Солнца слоем океанической воды. Кислорода в атмосфере было ничтожно мало, и озоновый экран отсутствовал [44, 46]. Появление организмов, способных к фотосинтезу (3–3,5 млрд. лет назад), привело к увеличению кислорода в атмосфере. А.П. Виноградовым и Р.В. Тейс [50] было показано, что кислород атмосферы Земли создается за счет фотосинтетической деятельности растений, а именно, за счет кислорода воды, а также в результате проникновения "тяжелого" кислорода из высоких слоев атмосферы, образующегося в результате фотодиссоциаций CO_2 под ультрафиолетом [42, 44]. Бескислородная атмосфера стала исчезать приблизительно 1,8 млрд. лет назад. Атмосфера, содержащая кислород, окончательно сформировалась 1,4–1,45 млрд. лет назад [44, 183, 206, 468, 470]. Предполагают, что впервые жизнь на Земле возникла 3,8 млрд. лет назад. Это было показано на основании палеонтологических находок в древних осадочных породах. Следовательно, жизнь возникла на нашей планете еще в условиях бескислородной атмосферы.

Возникновение биосферы произвело переворот в геологической истории Земли. Появились новые геологические процессы, идущие при участии организмов и продуктов их жизнедеятельности, их органических и неорганических остатков. В осадочных отложениях происходило постепенное увеличение органического углерода, сульфатной и пиритной серы, увеличение отношения окисного железа к закисному [204, 205, 247]. Развитие организмов на Земле явилось причиной биогенного образования известняков, мела, диатомитов, радиоляритов [207]. Уже в период позднего рифея и венда состав атмосферы и океана приближался к современному. При этом происходило ускорение эволюции и распространение организмов на Земле [204]. Появление осадочных органогенных пород на Земле – углей, сланцев, нефти, известняков и других – оказало существенное влияние на процессы, происходящие в

биосфере. В.И. Вернадский [38] придавал огромное значение органическим остаткам растений и животных и их продуктам преобразования. Он отмечал, что органические остатки, проникающие во всю материю биосферы, богаты свободной энергией в термодинамическом поле биосферы. В своей вступительной статье к монографии С.М. Манской и Т.В. Дроздовой "Геохимия органического вещества" [169] А.П. Виноградов отмечал, что влияние органического вещества на процессы, идущие в земной коре, многообразны и многочисленны: "Они ведут к разрушению горных пород и к образованию органических соединений, с одной стороны, к рассеиванию вещества горных пород, с другой стороны, к его селективной концентрации – образованию руд, например железа". Осадочные породы, всегда содержащие ископаемое органическое вещество, составляют значительный слой земной коры. Было подсчитано, что на протяжении 3–4 млрд. лет на поверхности Земли отложен слой осадков мощностью около 1000 *м*, при этом около 2% этого слоя – органическое вещество [77].

Ископаемое органическое вещество, содержащееся в разных осадочных породах, является продуктом преобразования органических остатков растений, животных, бактерий, микроорганизмов, существовавших в разные геологические периоды истории Земли. Замечено, что степень концентрации органического вещества в осадочных отложениях была различной в разное геологическое время. При этом наблюдается некоторая периодичность в накоплении органического вещества в разные геологические периоды [38, 203, 234]. В осадочных породах встречаются как бесформенные включения темноокрашенного ископаемого органического вещества, так и включения, сохранившие структуру микроскопических растений, спор, скелетных остатков животных (насекомых, раковин, мелких ракообразных и др.).

Б.С. Соколов [224] отмечает неослабевающее большое внимание исследователей к изучению остатков растительных и животных организмов, сохранивших морфологическую структуру скелетов, с целью использовать эти результаты для стратиграфических целей. Известно, что некоторые организмы развились и существовали только в определенное геологическое время. Находки скелетных остатков этих организмов в осадочных породах дают материал для определения геологического возраста этих пород. Например, белемниты жили лишь в морях мела и юры, а затем полностью исчезли. Исследование белемнитов представляет интерес не только с точки зрения стратиграфии. Обнаружено, что по содержанию изотопов ^{18}O в белемнитах можно судить о палеотемпературах вод древних морей [174, 175, 241].

Широко известна огромная роль органического вещества ископаемых организмов в образовании горючих ископаемых – углей, торфов, горючих сланцев, нефти [1, 31, 33, 122, 169, 197, 230, 249]. Так, например, известно большое участие граптолитов в образовании диктионемовых сланцев, лигнинсодержащих растений в образовании торфов и углей [169, 170].

Таппан и Лоблих [540] изучали эволюцию планктона на разных этапах геологической истории Земли (на примере распределения от-

дельных организмов, входящих в состав планктона). Они показали, что планктон разных геологических периодов характеризуется развитием определенных, составляющих его организмов, что зависит от эволюционного развития организмов на Земле, от температуры, циркуляции вод в морях и океанах, скорости осадкообразования, химических условий, создавшихся в осадках и в водах морей и океанов и т.д. Они установили наиболее мощное развитие акритархов в ордовике и девоне, а также значительное их развитие в кембрии и докембрии, где они занимали доминирующее положение в составе микропланктона. Известковый наннопланктон получил наибольшее развитие в меловой период, а также в эоцене, до юры подобные организмы почти не обнаружены. По Таппану и Лоблиху, для диатомовых водорослей наиболее благоприятной явилась кайнозойская эра, для силино-флагеллят–миоцен и несколько меньше – эоцен, для планктонных фораминифер – меловой период, затем – олигоцен. В породах триаса и юры найдены лишь следы планктонных фораминифер [540].

Особый интерес представляют находки остатков организмов в древних осадочных породах кембрия и докембрия. Впервые достоверные сведения обнаружения остатков древнейших организмов с органической оболочкой были получены в нашей стране. Такого рода исследования были впервые в мире проведены С.Н. Наумовой [178, 179, 180] и Б.В. Тимофеевым [242, 243]. В настоящее время установлено, что древние остатки организмов кембрия и докембрия в систематическом отношении принадлежат к одноклеточным водорослям, в основном сине-зеленым и зеленым, грибам (фикомицетам), бактериям [224]. Остатки таких древних микроорганизмов, главным образом водорослеподобных и бактериоподобных образований, часто называют микрофоссилями, акритархами, сфероморфидами и т.д.

Многие органические включения, найденные в осадочных породах докембрия, определены исследователями морфологически как остатки водорослей и других микроорганизмов [178–180, 242, 243, 53–58, 159, 160, 288, 289, 377, 476, 512–515].

В монографиях М. Кальвина "Химическая эволюция" [121] и М. Руттена "Происхождение жизни" [206] дается описание древнейших осадочных пород, в которых найдены ископаемые микроскопические организмы, причем М. Руттен считает достоверными сведения только для некоторых формаций (табл. 1). В обзоре И.Н. Крылова и Р.А. Васиной [149] дано краткое описание основной части микрофоссилей, найденных в формациях, перечисленных в табл. 1.

Изучение остатков древних организмов в осадочных породах докембрия представляет интерес для многих областей наук, так как этот период по времени составляет более 80% истории жизни на нашей планете. Недавно Шопфом [512–515] была найдена богатая микрофлора в углистых кремнистых сланцах (формация Биттер-Спринг) в Центральной Австралии, относящихся к позднему докембрию. Предполагается, что найденные в этой породе микрофоссили являются остатками эукариотов (организмов, живущих в аэробных, кислородсодержащих средах). Это является доказательством существования кис-

Таблица 1

Основные места находок молекулярных ископаемых [206]

Формация	Район распространения	Геологический возраст, млрд. лет
Грин-Ривер	Колорадо, США	0,06
Сланцы Антрим	Мичиган, США	0,265
Сланцы Нансач	То же	1
Сланцы Макминн	Северная Австралия	1,6
Кремнистый сланец Ганфлинт	Онтарио, Канада	2
Витватерсранд	Южная Африка	~2,5
Железорудная формация Соуден	Миннесота, США	<2,7
Серии Онвервахт и Фиг-Три*	Восточный Трансвааль, Южная Африка	<3,2

*Углистые микроструктуры этих формаций, по мнению М. Руттена, лучше называть "организованными элементами".

лорода в атмосфере этого периода истории Земли. Однако, по мнению Кальвина [121], М. Руттена [206] и Шопфа [512, 514, 515], еще нет достаточно определенных доказательств о возможности существования микроскопических организмов в раннем докембрии. В осадочных породах находят не только морфологически определенные остатки водорослей, бактерий и акритархоз (спороподобных остатков), но также образования, связанные с жизнедеятельностью низших растений, вероятно, сине-зеленых водорослей: строматолиты, онколиты, катаграфии. Эти образования имеют значение для стратиграфического изучения докембрия. В 1972 г. И.Н. Крыловым [148] опубликован обзор литературы по изучению строматолитов, которые встречаются в породах геологического возраста от 2500 млн. лет до современного. Заслуживает также внимания обзор литературы по распространению в породах микрофитолитов (онколитов, катаграфий), опубликованный Э.П. Радионовой [194]. П.П. Смолиным [221] было установлено массовое окремнение и последующее отальковaние онколитов в рифейских доломитизированных известняках Предбайкалья.

Одновременно с развитием палеонтологических исследований осадочных пород проводятся также исследования включений органического вещества аморфного характера, не сохранивших структуры древних организмов. Углеродистые включения были обнаружены даже в осадочных породах древнего геологического возраста, например, в породах докембрия, включая архей. В таких древних осадочных породах чаще всего содержится только высококонденсированное органическое вещество, которое по структуре, содержанию углерода и водорода близко к антрациту и графиту [211, 212]. Несомненно чрезвычайно интересно химическое изучение ископаемого органического вещества осадочных отложений. Этому способствует применение современных физико-химических и физических методов исследования: хроматографии, спектрофотометрии, спектроскопии, ионного обмена, рентгено-струк-

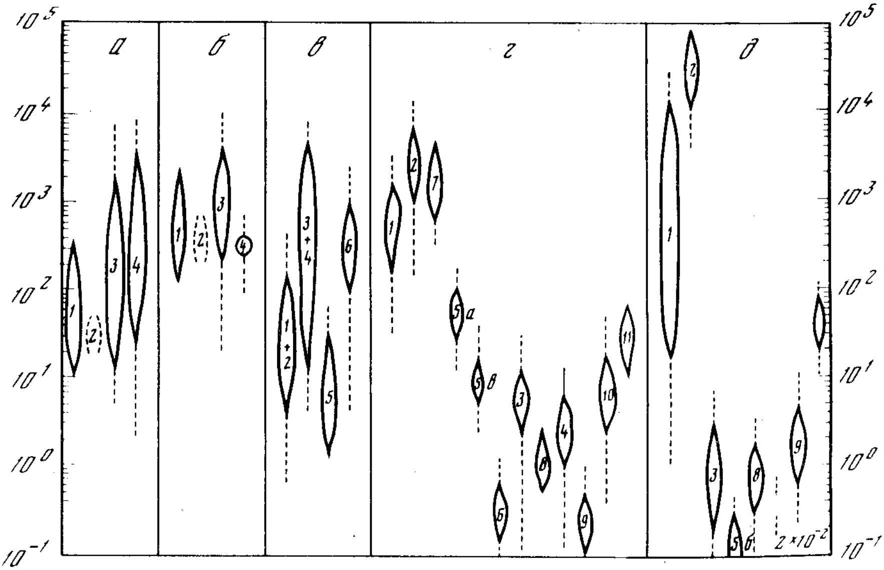
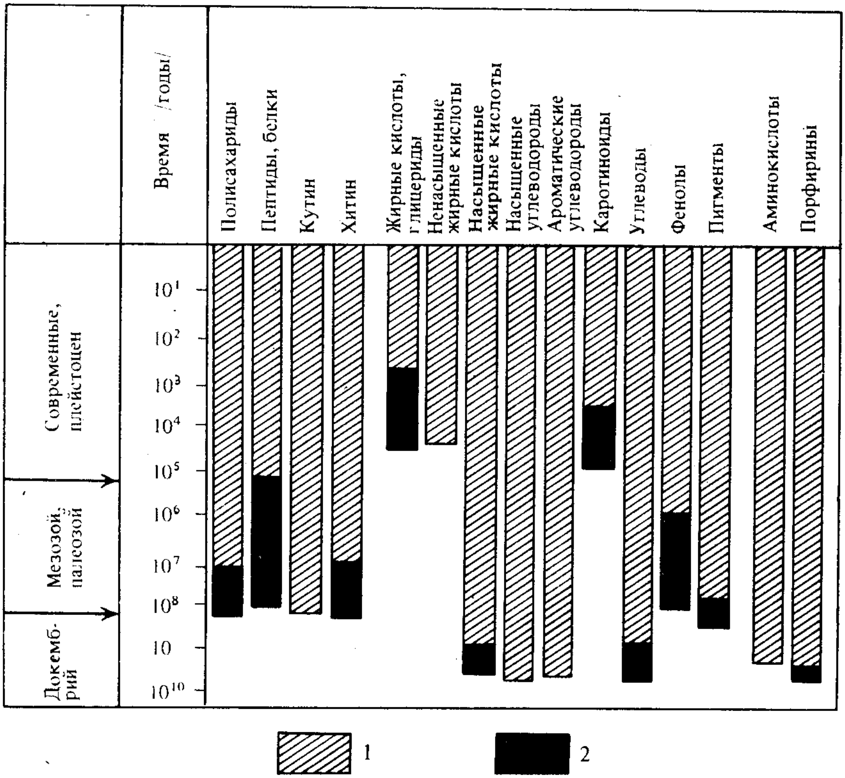


Рис. 1. Средние данные по распределению углеводов, O–N–S соединений, пигментов, аминокислот и углеводов в различных геологических материалах [81]

а – углеводы; *б* – C–N–S – вещество; *в* – пигменты; *г* – аминокислоты; *д* – сахара; *1* – современные отложения; *2* – почвы; *3* – сланцы; *4* – известняки; *5а* – третичные угли; *5б* – палеозойские угли; *6* – нефть; *7* – торф; *8* – кремнистый сланец; *9* – поверхностные воды (реки, озера, океаны); *10* – нефтяные рассолы; *11* – метеориты (хондриты)

турного анализа, электронной микроскопии и др. При помощи этих методов были обнаружены в составе органического вещества осадочных отложений отдельные органические соединения, находящиеся в ничтожно малых количествах. В то же время оказалось, что эти органические соединения достаточно хорошо отражают степень преобразования органического вещества в осадочных породах.

Э.Т. Дагенс и Дж.Х. Рейтер [81] на основании своих исследований и современных данных других авторов составили сводную таблицу количественного распределения разных групп органических соединений в различных геологических отложениях и метеоритах (рис. 1). Основными органическими соединениями, которые были обнаружены в разных осадочных отложениях, являются углеводороды, аминокислоты, углеводы, липиды, различные пигменты, жирные кислоты. Обнаружение отдельных природных органических соединений в осадочных породах указывает на то, что возможны условия, при которых не происходит разрушения остатков организмов до полной их минерализации. На основании данных, представленных на рис. 1, очевидно, что в почвах и современных отложениях бассейнов (в основном в поверхностных илистых слоях) обычно имеется почти полный набор основных биохимически важных органических соединений, а именно, найдены амино-



Р и с. 2. Биохимически важные органические соединения в осадочных отложениях разного геологического возраста [331]

1 – достоверные данные; *2* – предположительные данные

кислоты и белки, углеводы, органические кислоты, пигменты типа хлорофилла и каротиноидов, хитин, углеводороды. Набор этих соединений находится в значительно меньших количествах в торфах и сланцах, еще меньше их в углях, в рассеянном органическом веществе известняков, песчаников и других осадочных пород. За последние 10 лет число исследований индивидуальных органических соединений в породах значительно увеличилось, но характер распределения органических соединений в геологических объектах разного геологического возраста остался приблизительно тем же.

Эглинтон и Кальвин [331] обработали данные многих исследователей и представили в виде схемы распределение биохимически важных органических соединений в осадочных отложениях разного геологического возраста (рис. 2). Так, в древних породах докембрия обнаружены только 3 типа органических соединений – аминокислоты (определяемые после гидролиза), углеводороды и порфирины; присутствие углеводов часто вызывает сомнение. Большая часть биохимически важных органических соединений была обнаружена в фанерозое (породы $6 \cdot 10^6$

лет и моложе), очень малая их часть найдена в породах позднего докембрия ($1{,}8 \cdot 10^9 - 6 \cdot 10^6$ лет). Нахождение тех или иных органических соединений в осадочных породах чаще всего совпадает с остатками структур ископаемых организмов (микроскопических растений, спор, остатков раковин, мелких ракообразных и т.п.), а также с темноокрашенными бесформенными включениями ископаемого органического вещества. Замечено, что аминокислоты, определяемые после гидролиза, почти всегда можно обнаружить в том или ином количестве в осадочных породах, содержащих органические включения.

Таким образом, различные органические соединения в современных и древних осадочных отложениях по своему происхождению связаны с присутствием организмов, остатки которых при определенных условиях сохранялись в процессе осадкообразования и дальнейшего диагенеза, катагенеза пород. Однако остатки организмов не оставались неизмененными в течение геологического времени, на что указывает отсутствие белков, полисахаридов, жиров и многих пигментов в составе древнего ископаемого органического вещества. Эволюция органического вещества неразрывно связана с геохимической и геологической историей вмещающих пород. В связи с этим изучение процессов превращения органического вещества может дать дополнительный материал для характеристики осадочных образований разного геологического возраста.

Глава II

СОВРЕМЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ОБ АМИНОКИСЛОТАХ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Доля белков и продуктов их преобразования – пептидов и аминокислот – в составе живых организмов значительна. Они играют первостепенную роль в структуре и функциях клетки, так как именно они являются теми молекулярными инструментами, с помощью которых реализуется генетическая информация [156]. В тканях млекопитающих белки составляют 10–20%, в листьях высших растений 1–3%, в сине-зеленых водорослях их количество иногда достигает 30–35%. Различные белки отличаются составом и соотношением аминокислот, строением полипептидных связей и пространственной конфигурацией. Обычно в состав белков входит один и тот же набор – 20–22 аминокислоты, но некоторые белки отличаются отсутствием или наличием определенных аминокислот. Например, белок соединительных тканей животных организмов – коллаген – отличается наличием оксипролина и оксилизина. В составе белка соединительных тканей животных, кроме других обычных аминокислот, находятся десмозин и изодесмозин. Однако в некоторых растениях также встречается оксипролин, характерный для ряда животных белков. Например, оксипролин содержится в санталовом растении [526], а также в отдельных растущих растительных клетках высших растений [445]. Для белков микроорганизмов характерно наличие γ-аминомасляной кислоты, для белков раковин моллюсков – отсутствие аминокислот оксилизина, оксипролина, триптофана.

При кислотном гидролизе белков обычно получают почти один и тот же набор – 20 аминокислот. Аминокислоты определяют многие важные свойства белков. В белках аминокислоты соединены между собой ковалентной и α-пептидной (–CO–NH–) связью, т.е. аминная группа одной аминокислоты соединена с карбоксильной группой

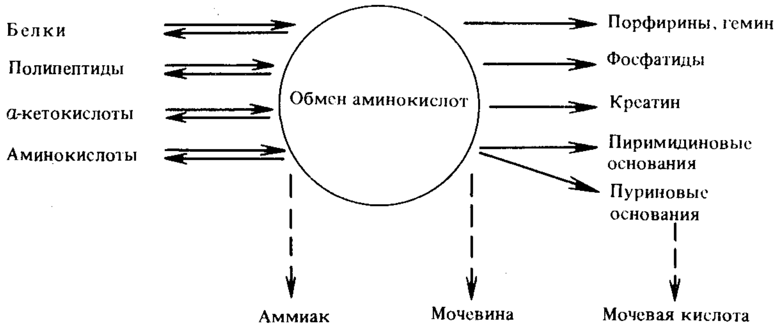


Рис. 3. Схематическое представление об участии аминокислот в обмене веществ живых организмов [420]

другой аминокислоты. Общим признаком, характерным для всех аминокислот, входящих в состав белков (исключение составляет пролин), является наличие свободной α-карбоксильной группы и свободной незамещенной аминогруппы у α-углеродного атома.

Значение аминокислот в живом организме не ограничивается их участием в построении жизненно важных макрополимеров – белков и их комплексов с другими соединениями: полисахаридами, липидами и др. Они участвуют в обмене живых организмов и служат материалом для образования многих органических соединений, выполняющих важные биологические функции (рис. 3). В результате обмена аминокислот в организме могут образоваться коферменты, гормоны, витамины, антибиотики, пигменты, креатин, фосфатиды, алкалоиды. Аминокислота фенилаланин активно участвует в образовании лигнина, составляющего 30% древесины высших растений [170].

ГРУППЫ И СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ АМИНОКИСЛОТ

Аминокислоты – карбоновые кислоты, содержащие одну или несколько аминогрупп. Аминокислоты можно представить общей формулой $RCH(NH_2)COOH$. Аминокислоты различаются по характеру боковой группировки (R), которая может быть алифатической, ароматической и гетероциклической, кроме того, может состоять из –ОН групп или серы (– S –S – ; – SH –). В зависимости от положения аминогруппы относительно карбоксильной группы отличают α-, β- и γ-аминокислоты. В состав белков живых организмов обычно входят α-аминокислоты. Большая часть α-аминокислот представляет собой производные жирных кислот, в которых атом водорода у α-углеродного атома замещен аминной группой:

$$R{-}CH_2{-}COOH \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

В состав белков входят обычно 20–22 аминокислоты. В зависимости от химического строения аминокислоты, составляющие белки разделяют на следующие группы:

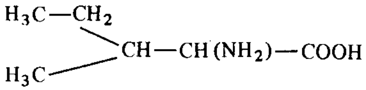
1) **Алифатические, нейтральные аминокислоты:**

глицин $H_2N{-}CH_2COOH$

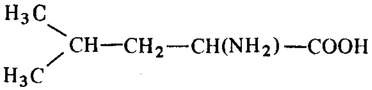
аланин $CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$

валин $(H_3C)_2{>}CH{-}CH(NH_2){-}COOH$

изолейцин



лейцин



2) Алифатические, нейтральные оксиаминокислоты:

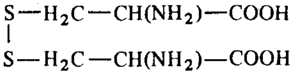
серин $HOH_2C-CH(NH_2)-COOH$

треонин $H_3C-CHOH-CH(NH_2)-COOH$

3) Серусодержащие аминокислоты:

цистеин $HSH_2C-CH(NH_2)-COOH$

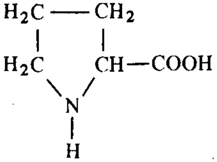
цистин



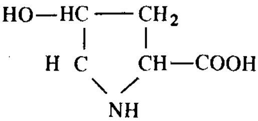
метионин $H_3C-S-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

4) Иминокислоты (нейтральные):

пролин



оксипролин

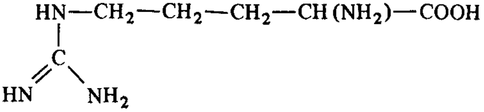


5) Основные, положительно заряженные аминокислоты:

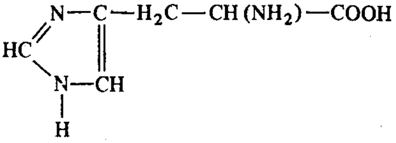
лизин $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

оксилизин $H_2N-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

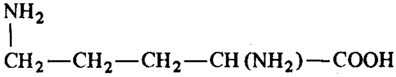
аргинин



гистидин



орнитин



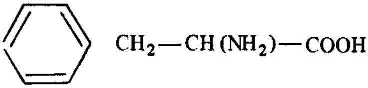
6) Кислые (отрицательно заряженные) аминокислоты:

аспарагиновая кислота $HOOC - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$

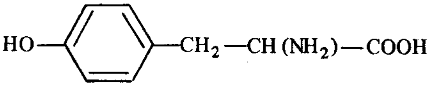
глутаминовая кислота $HOOC - CH_2 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$

7) Ароматические и гетероциклические аминокислоты:

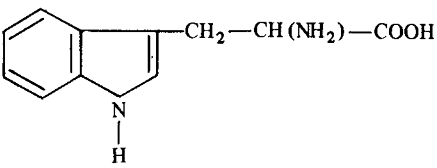
фенилаланин



тирозин

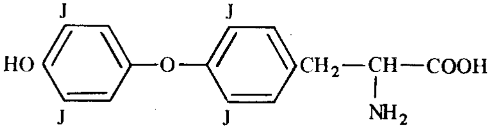


триптофан

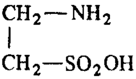


К гидрофобным, неполярным аминокислотам относятся аланин, лейцин, изолейцин, валин, пролин, фенилаланин, триптофан и метионин.

В белках бурых и красных водорослей найдены в заметных количествах аминокислоты таурин и хондрин, в бурых водорослях – тироксин.



тироксин



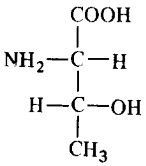
таурин

В некоторых растениях найдены селенсодержащие аминокислоты, в которых селен занимает место серы (селеноцистин, селинометионин, селеноцистотионин и др.). Сведения о биохимии селенсодержащих аминокислот и их распространении в природе даны в монографии Розенфельда и Бета [503].

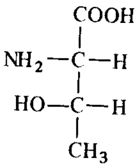
СТЕРЕОХИМИЯ АМИНОКИСЛОТ

Все аминокислоты белкового происхождения (за исключением глицина), освобождающиеся при гидролизе белков в достаточно мягких условиях, обнаруживают оптическую активность, т.е. способность вращать плоскость поляризованного луча. Этим свойством обладают соединения, в молекуле которых имеется асимметрический атом углерода, т.е. атом углерода с четырьмя различными заместителями. Число возможных стереоизомеров равно 2^n, где n – число асимметрических атомов углерода. Глицин не имеет асимметрического углерода, треонин и изолейцин содержат по два асимметрических атома углерода, а все остальные аминокислоты, встречающиеся в белках, содержат по одному асимметрическому атому углерода. Количественной характеристикой оптической активности служит величина удельного вращения $[a]^{20}_{D}$. Все встречающиеся в белках аминокислоты принадлежат к Р-ряду. При мягком гидролизе белка аминокислоты сохраняют свою оптическую активность и не подвергаются рацемизации. При химическом синтезе обычно получают в лаборатории рацематы, состоящие из эквимолярной смеси D- и L-стереоизомеров и их обозначают символом DL.

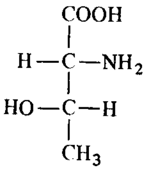
Аминокислоты, имеющие 2 асимметрических атома углерода, могут существовать в 4 стереотипных формах (например, стереоизомеры треонина, цистеина, лейцина).



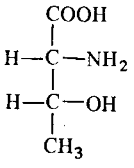
L – треонин



L – алло-треонин



D – треонин



D – алло-треонин

В клеточных стенках микроорганизмов встречаются в составе пептидных антибиотиков (например, грамицидина) различные D-аминокислоты.

Величины удельного вращения некоторых L- и D-аминокислот, измеренного при pH=7,0 [156], следующие:

L-аланин	+1,8	L-лизин	+13,5
L-лейцин	−11,0	L-серин	−7,5
L-изолейцин	+12,4	L-пролин	−86,2
L-фенилаланин	−34,5	L-триптофан	−33,7
L-глутаминовая кислота	+12,0	D-аланин	−1,8
L-аспарагиновая кислота	+5,0	D-глутаминовая кислота	−12,0
		D-лизин	−13,5

Долгое время считали, что оптическая активность аминокислот в остатках ископаемых организмов и осадочных породах является характерным, необходимым признаком жизни. Наличие рацемических смесей аминокислот давало повод говорить о небиологическом происхождении той или иной аминокислоты, найденной в геологическом объекте. Однако уникальные исследования Эйбелсона и Хейра [270] показали, что α-аминокислоты, характерные для живых организмов, в определенных геологических условиях постепенно преобразуются и в геологических объектах, особенно древних, мы обычно имеем дело с рацемической смесью аминокислот. Таким образом, оптическая активность аминокислот уже не может быть использована в качестве критерия жизни для установления начала появления жизни на Земле, а также для определения биологического или небиологического происхождения аминокислот, найденных в древних осадочных породах докембрия.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ

Аминокислоты за некоторым исключением хорошо растворимы в воде, аммиаке и других полярных растворителях и менее (или трудно) растворимы в менее полярных и неполярных растворителях, таких как этанол, метанол, ацетон. Наиболее растворимы аминокислоты, у которых группа R представлена гидрофильными группами. Растворимость и условия выпадения аминокислот в осадок (табл. 2) характеризуются величиной их изоэлектрической точки [420]. Особенно трудно растворимы ароматические аминокислоты тирозин и фенилаланин. Аминокислоты – пролин и оксипролин – обладают относительно высокой растворимостью (пролин даже хорошо растворяется в спирте). Все аминокислоты хорошо растворимы в уксусной кислоте, что было с успехом использовано при подборе растворителя для разделения аминокислот. Разделение аминокислот обычно проводят при помощи хроматографии на колонке, хроматографии на бумаге, при помощи тонкослойной хроматографии, электродиализа, высоковольтного препаративного электрофореза. Как видно из табл. 2, величины изоэлектрической точки алифатических моноаминокислот очень близки, в связи с этим разделение и препаративное выделение отдельных аминокислот этой группы имеет некоторые трудности.

Таблица 2

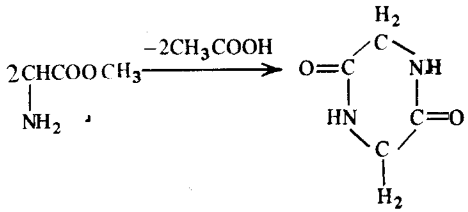
Некоторые свойства белковых аминокислот [420]

Аминокислота	t разложения, °C	Растворимость в воде, г/100 л		Константы диссоциации			p_{Hi} (изоэлектрическая точка)
		25°	100°C	pK_1	pK_2	pK_3	
Глицин	292	22,99	67,17	2,34	9,50	–	5,97
Аланин	297	16,65	37,3	2,34	9,69	–	6,01
Валин	315	8,85	18,8	2,32	9,62	–	5,96
Лейцин	337	2,43	5,64	2,36	9,60	–	5,98
Изолейцин	284	4,12	8,26	2,36	9,68	–	6,02
Серин	228	5,0	32,2	2;21	9,15	–	5,68
Треонин	253	20,5		2,71	9,62	–	6,16
Цистеин (гидрохлорид)	173			1,71	8,27 (SH)	10,78	5,02
Цистин	260	0,01	0,11	1,04	2,05 (COOH)	8,0 10,25 (NH_2)	5,03
Метионин	283	3,5	17,6	2,28	9,21		5,74
Пролин	222	16,23	23,9	1,99	10,6	–	6,30
Оксипролин	270	36,1	51,6	1,92	9,73	–	5,83
Лизин	224			2,18	9,12 (α-NH_2)	10,53	9,82
Аргинин	238			2,17	9,04	12,84	10,76
Гистидин	277	0,43		1,82	6,00 (имидазол)	9,17	7,59
Аспарагиновая кислота	270	0,50	6,9	1,88	3,65 (γ-COOH)	9,60	2,77
Аспарагин	236	2,98	55,1	2,02	8,80	–	5,41
Глутаминовая кислота	249	0,86	14,0	2,16	4,32 (β-COOH)	9,96	3,24
Глутамин	185	3,6		2,17	9,13	–	5,65
Фенилаланин	284	2,96	9,9	1,83	9,13	–	5,48
Тирозин	344	0,045	0,56	2,20	9,11	10,07 (OH)	5,66
Триптофан	232	1,14	1,99	2,38	9,39	–	5,89

Многие аминокислоты обладают высокой термоустойчивостью, что связано с их химической устойчивостью [91, 267–269, 556]. Это свойство аминокислот было предложено Эйбелсоном для использования аминокислот в качестве геологического термометра. При нагревании аминокислот в сухом состоянии или в высококипящих растворителях они декарбоксилируются, при этом образуется соответствующий амин. Эта реакция аналогична ферментативному декарбоксилированию аминокислот:

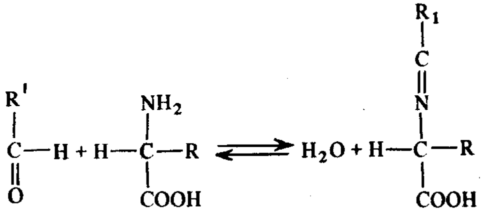
$$RCH(NH_2)COOH \longrightarrow RCH_2NH_2 + CO_2$$

При нагревании аминокислот и их эфиров могут также образовываться дикетопиперазины. Например, метиловый эфир глицина в водном растворе спонтанно переходит в дикетопиперазин:



Характерные реакции аминокислот – реакции, в которых принимают участие их функциональные группы, т.е. *α*-карбоксильная и *α*-аминогруппы, а также функциональные группы боковых цепей аминокислот. *α*-карбоксильные группы аминокислот вступают в реакции, приводящие к образованию амидов, сложных эфиров, ацильных производных галогенидов. Возможно восстановление карбоксильной группы и образование аминоспирта. Так как аминокислоты содержат одновременно карбоксильную и аминную группы, они относятся к группе амфотерных электролитов. В зависимости от состава раствора они могут образовывать различные соли, реагируя как с кислотами, так и с основаниями. Эти свойства аминокислот часто используются в аналитической химии. Аминокислоты как амфотерные электролиты играют важную роль в качестве буферных соединений, поддерживающих в организме определенную концентрацию водородных ионов [145]. Присутствие в молекуле аминокислот одновременно карбоксильной и аминной групп обеспечивает возможность образования комплексных соединений со многими металлами. Это свойство аминокислот к комплексообразованию имеет очень большое значение в геохимии – в процессах переноса и концентрирования многих химических элементов в водах, илах, почвах и т.п.

α-аминогруппы аминокислот реагируют с альдегидами с образованием так называемых шиффовых оснований:



Шиффовы основания являются промежуточными продуктами при некоторых ферментативных реакциях и способны образовывать комплексные соединения со многими металлами. Они являются очень важным звеном в процессе меланоидинообразования, ведущего к формированию темно-коричневых пигментов и нерастворимых полимеров, входящих в состав почв, осадков, торфов и т.д.

Для аминокислот характерны основные реакции – декарбоксилирование, прямое дезаминирование, окислительное дезаминирование, трансаминирование. Эти реакции чаще всего происходят под действием биологических катализаторов-ферментов. Аминокислоты имеют характерные полосы поглощения в инфракрасной области спектра. Ароматические аминокислоты и цистеин поглощают в Уф-области спектра (максимум поглощения тирозина при 280 *нм*), и это часто используют при определении количества белков в растворах.

Отдельные аминокислоты дают характерные реакции, связанные с наличием определенных функциональных группировок, находящихся в R-группах. Так, например, аминокислоты, содержащие сульфгидрильную SH-группу, отличающуюся высокой реактивной способностью, образуют с тяжелыми металлами меркаптиды. Тиоловая группа цистеина легко окисляется с образованием дисульфида (особенно в присутствии солей железа), при этом образуется цистин.

Животные и растительные организмы значительно различаются между собой по способности к синтезу тех или иных аминокислот, а также по использованию определенных форм азота, необходимого для построения аминокислот. В отличие от животных организмов растения способны синтезировать все аминокислоты (обычно 20 аминокислот), входящие в состав белков, за счет неорганических азотистых соединений: аммиака, нитратов, нитритов. У зеленых растений и у микроорганизмов-хемосинтетиков, способных к фотосинтезу, источником углерода аминокислот является углекислый газ. Все остальные низшие растения, лишенные хлорофилла, например грибы, бактерии, используют для синтеза белка в качестве источника углерода аммиак и нитраты, но нуждаются в углеродном питании, которым обычно являются углеводы.

Особое место занимают бобовые растения. В корневых клубеньках этих растений содержатся бактерии, фиксирующие молекулярный азот атмосферы и превращающие его в аммиак, который далее идет на построение аминокислот [145]. Образование белков и аминокислот, их превращение в процессе жизни организмов происходит под действием большого числа биологических катализаторов – ферментов. Недавно Миллер показал основные направления биосинтеза аминокислот в растениях [465]. Для различных животных организмов и микроорганизмов, не способных к фотосинтезу, нельзя дать общую схему биосинтеза аминокислот. Разные микроорганизмы значительно различаются по способности синтезировать аминокислоты.

Большинство микроорганизмов нуждается в наличии азота в восстановленной форме (аммиака). В то же время многие бактерии и грибы, так же как и высшие растения, способны использовать нитриты и нитраты в качестве источника азота для построения аминокислот. Однако нужно отметить, что есть микроорганизмы, которые не способны синтезировать сами все аминокислоты, необходимые им для построения белков. Животные организмы не способны использовать нитриты, нитраты или молекулярный азот атмосферы, что характерно для растений и многих микроорганизмов. Для биосинтеза аминокислот им необходимы аммонийные соединения азота.

Вследствие особенностей обмена веществ высшие позвоночные обычно способны синтезировать только около 50% аминокислот, необходимых для построения белков. Остальные аминокислоты они получают за счет растительных белков, употребляемых при питании. Например, белые крысы способны в своем организме синтезировать только 10 аминокислот, эти аминокислоты были названы заменимыми. Белковые аминокислоты, которые не образуются в организме высших животных (на примере биосинтеза аминокислот у белых крыс) и называют незаменимыми, попадают в организм только с растительной пищей. К незаменимым аминокислотам относятся метионин, треонин, лизин, лейцин, изолейцин, валин, аргинин, гистидин, тирозин, фенилаланин, триптофан. Пути биосинтеза незаменимых аминокислот более всего установлены для бактерий. Синтез каждой аминокислоты, как находящейся в свободном состоянии, так и входящей в состав белков, представляет собой сложный многостадийный процесс, катализируемый в живом организме многими ферментами.

Помимо обычных аминокислот, входящих в состав белков, в настоящее время известно свыше 150 других аминокислот, которые не входят в структуру белков, а обнаружены в свободном или связанном состоянии в разных организмах. Большая часть этих аминокислот является производными α-аминокислот, содержащихся в белках. В то же время известно присутствие в организмах β-, γ- и δ-аминокислот (например, β-аланина, γ-аминомасляной кислоты). Некоторые аминокислоты, встречающиеся в организмах, имеют D-конфигурацию, например, D-глутаминовая кислота, обнаруженная в клеточных стенках бактерий.

Исследование путей распада белков и аминокислот имеет большое значение при оценке их роли в природных процессах. Например, разложение азотистых соединений остатков растений и животных в почвах происходит под действием почвенных микроорганизмов, имеющих активные протеолитические ферменты, разрушающие белки, пептиды. Под действием микроорганизмов происходит разложение белков и образование свободных аминокислот, которые далее дезаминируются, при этом выделяется аммиак. Однако иногда создаются условия, когда действие микроорганизмов приостанавливается и аминокислоты участвуют в построении органического вещества осадочных отложений, что имеет огромное значение в геохимических процессах.

Глава III

АМИНОКИСЛОТЫ В ВОДАХ И ОСАДКАХ СОВРЕМЕННЫХ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Изучение процессов, происходящих в современных морских бассейнах, имеет большое значение для понимания путей образования осадочных пород. В настоящее время большинство исследователей придерживаются теории актуализма, основным положением которой является утверждение о том, что "известные или теоретически возможные процессы, идущие сейчас в атмосфере, гидросфере и литосфере, действовали и на протяжении всей геологической истории" [206, стр. 23]. Предполагают, что с момента образования горных пород не существовали какие-либо другие процессы, отличающиеся от происходящих в наше время на Земле.

Источниками органического вещества современных морских и океанических бассейнов являются живые организмы планктона, бентоса, свободно плавающих высших водорослей и животных, а также продукты их биологического распада. Известно, что В.И. Вернадский [38] придавал основное значение в жизни моря планктону, отмечая высокое содержание в нем живых организмов растительного и животного происхождения, его большую протяженность на миллионы квадратных километров и мощность слоев, иногда достигающих 50 *м*.

Как показали Таппан и Лобих [540], современный морской фитопланктон состоит из наннопланктона и микропланктона, где доминируют диатомовые водоросли, динофлагелляты, сокколитофоры, силикофлагелляты и в меньших количествах – сине-зеленые и зеленые водоросли. Зоопланктон включает простейшие (фораминиферы, радиолярии, тинтиниды), другие беспозвоночные (анелиды, птероподы, цифалоподы, остракоды и др.), а также позвоночные, например пелагические рыбы.

По данным Б.А. Скопинцева [215], организмы разной величины и степени разложения по-разному распределяются в толще морской воды и воды океана. Он указывает, что наннопланктон (0,05 *мм*), составляющий основную массу планктона тропических и арктических морей, целиком распадается в слое 0–100 *м*. Организмы мезопланктона (диаметр 1 *мм*) достигают максимальных глубин при всех исследованных температурах в сравнительно малой степени разложения (50%). Наибольший распад отмечается для организмов микропланктона (диаметр от 1 до 0,20 *мм*), которые достигают глубин около 2000 *м*. По данным Б.А. Скопинцева, в воде Мирового океана за год наблюдается относительно постоянное содержание $C_{орг}$, равное $2\cdot10^{18}$ *г* или $1,3^{18}$ *г*. Ориентировочный баланс органического углерода в воде Мирового океана [216] представлен в табл. 3.

Таблица 3

Ориентировочный баланс органического углерода в воде Мирового океана (в г/год [216])

Приход	Расход
1. Продукция фитопланктона $3{,}84 \cdot 10^{16}$	1. Использование усвояемого органического вещества планктонного происхождения (92% годовой продукции фитопланктона) $3{,}53 \cdot 10^{16}$
2. Водорастворимый гумус терригенного происхождения $1{,}8 \cdot 10^{14}$	2. Осаждение на дно отмерших организмов (5% годовой продукции фитопланктона) $19{,}20 \cdot 10^{14}$
	3. Окисление и сорбция на взвесях водного гумуса планктонного происхождения в количестве, равном 3% годовой продукции фитопланктона $11{,}52 \cdot 10^{14}$
	4. То же для водного гумуса терригенного происхождения в количестве, равном его поступлению $1{,}80 \cdot 10^{14}$
Сумма $3{,}86 \cdot 10^{16}$	Сумма $3{,}85 \cdot 10^{16}$

Таблица 4

Биомасса и продукция в океане [45]

Организмы	Биомасса, г		Продукция, г/год	
	сырой вес	$C_{орг}$	сырой вес	$C_{орг}$
Фитопланктон	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{17}$	$7 \cdot 10^{16}$
Бактерии	$1{,}4 \cdot 10^{14}$	$1{,}4 \cdot 10^{13}$	$1{,}4 \cdot 10^{17}$	$1{,}4 \cdot 10^{16}$
Зоопланктон	$1{,}5 \cdot 10^{16}$	$1{,}5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{15}$

Таблица 5

Количество органических и минеральных веществ в биомассе и продукция в Мировом океане [23]

Группа организмов	Биомасса, 10^9 т		Продукция, 10^9 т	
	органическое вещество	зола	органическое вещество	зола
Фитопланктон	0,165	0,135	60,5	49,5
Фитобентос	0,03	0,01	0,03	0,01
Зоопланктон	4,07	0,42	9,54	1,06
Зообентос	1,13	2,30	0,42	0,69
Нектон	0,24	0,03	0,048	0,006

Необходимо также учитывать участие зоопланктона в общем балансе $C_{орг}$ в водах и осадках морей и океанов. Как показали исследования вод Тихого океана, в составе планктона значительную долю составляют фораминиферы [17] и радиолярии [150]. Однако общая доля зоопланктона в поступлении органического вещества в воды морей и океанов, видимо, незначительна по сравнению с распространенными в воде фитопланктоном и бактериями. Определенное влияние на состав морской воды и осадков в современных водных бассейнах оказывают также строматолиты [76].

Распределение биомассы и продукции в океане за год для всего океана приведено в табл. 4.

Пользуясь средними данными, В.Г. Богоров [22, 23] рассчитал общие количества органических и зольных веществ в биомассе и продукции живых существ для Мирового океана (табл. 5). Так как площадь Мирового океана 361 млн. *км*^{2}, то над 1 *м*^{2} дна в биомассе живых существ находится в среднем 15,6 *г/м*^{2} органических веществ и 8 *г/м*^{2} зольных веществ. В продукции органическое вещество составляет 195 *г/м*^{2}, а зола 142 *г/м*^{2} [23]. Огромная масса органического вещества и зольного материала участвует в общем круговороте процессов, протекающих в океанах и морях, и оказывает большое влияние на состав воды и осадков водных бассейнов.

Как видно из таблицы 5, значительную биомассу в Мировом океане составляют бактерии. По наблюдениям А.Е. Крисса [146], ареалы многих видов бактерий охватывают обширные области Мирового океана. Например, Bacterium agile обнаружена в различных географических зонах Атлантического, Тихого и Индийского океанов. В океанической толще воды по вертикали встречаются на всех глубинах (от поверхности до дна) бактерии, растущие на белковых средах. А.Е. Крисс показал, что в нижележащих слоях водной толщи океанов концентрация микробных клеток уменьшается от сотен тысяч миллиграммов в 1 *м*^{3} воды до сотых и тысячных долей миллиграмма в 1 *м*^{3} воды. Кроме того, экваториально-тропическая зона Мирового океана вообще отличается малым содержанием биохимически активных микробных форм.

Ю.Н. Сорокин [229] показал, что в глубинных водах центральной части Тихого океана численность бактерий и их активность ничтожно малы. Наиболее активна деятельность микрофлоры в верхних слоях воды, в зоне фотосинтеза. Таким образом, фитопланктон принимает основное участие в образовании биомассы Мирового океана, в образовании растворенного в воде органического вещества, органического вещества взвеси и осадков.

По расчетам В.А. Скопинцева [216], общее количество органического вещества в морской воде, включающее растворенную и взвешенную части, примерно $4{,}0 \cdot 10^{12}$ *т*. На основании ориентировочных подсчетов, Ю.А. Богданов и соавторы [21] определили величины баланса органического вещества в Мировом океане (рис. 4). На основании этих данных видно, что основная масса органического вещества создается в океане, поступление его с суши составляет очень малую величину

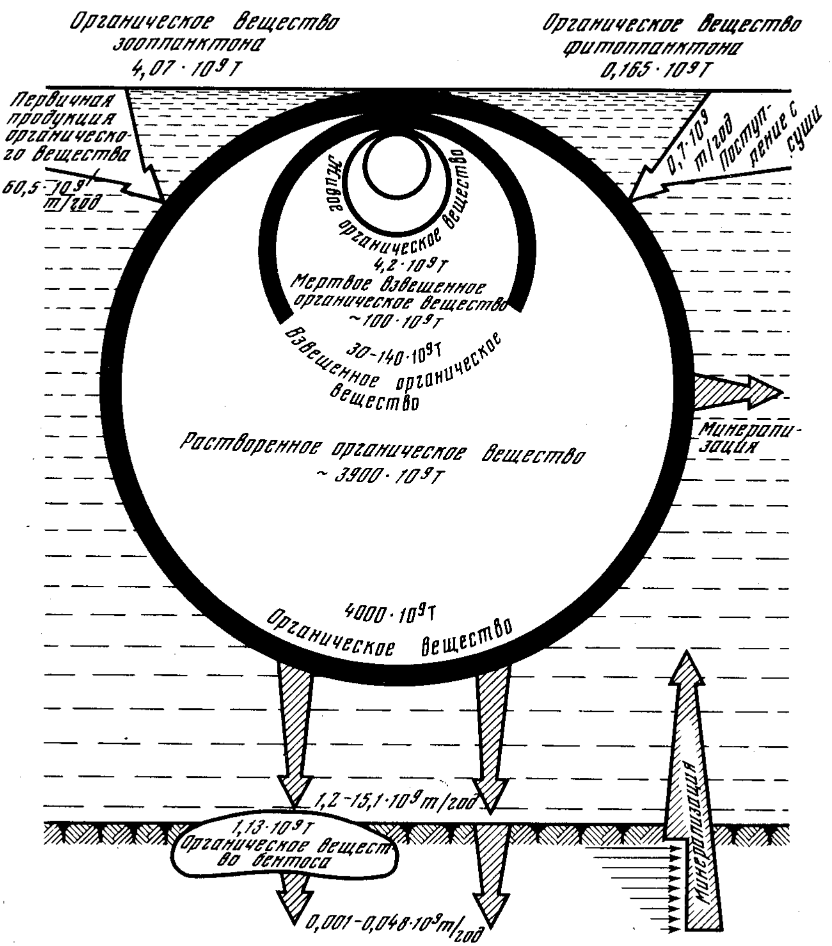


Рис. 4. Баланс органического вещества в океане [21]

($0{,}7 \cdot 10^9$ г/год). На дно поступает от 0,01 до 0,3% органического вещества, находящегося в океане в виде растворенного и взвешенного органического вещества. Однако если учесть, что при благоприятных условиях органическое вещество, поступившее в осадок, сохраняется, то в результате медленного его накопления в течение десятков, сотен лет образуются осадки, содержащие органическое вещество в значительных количествах (сапропелевые илы).

АМИНОКИСЛОТЫ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Органическое вещество и его компоненты, в том числе аминокислоты, найдены в осадках, во взвеси и в растворенном состоянии в воде современных морей, океанов, рек и озер. В своей статье "История

минералов земной коры. История природных вод" В.И. Вернадский [38] под термином "органическое вещество" природных вод понимал косную – неживую органическую материю. Это понятие органического вещества распространено и в настоящее время. По В.Г. Богорову [22], содержание органического вещества в воде морей и океанов превышает количество его в живом веществе в 500 раз и составляет для вод океанов $3 \cdot 10^{12}$ *т*.

Органическое вещество, находящееся в растворенном состоянии в водах морей и океанов, обычно путем фильтрации и сепарации отделяют от взвеси, состоящей из живых организмов, минеральных и высокомолекулярных органических включений, нерастворимых в воде.

Фундаментальные, многолетние исследования органического вещества морей и океанов, проводимые Б.А. Скопинцевым, дали ему возможность сделать очень важные заключения о природе и распределении органического вещества [216, 217]. Была установлена определенная закономерность в распределении органического углерода по вертикали в толще воды. Содержание органического углерода в морских (океанских) водах заметно уменьшается от поверхности до 400–500 *м*, в толще воды ниже по вертикали оно практически постоянно. Б.А. Скопинцев отмечает, что количество органического углерода в водах Мирового океана значительно превышает его содержание, связанное с ежегодной биологической продукцией. Органическое вещество вод морей и океанов отличается высокой биохимической стойкостью. В водах морей, где отмечается большое участие терригенного органического вещества и высока биологическая продукция, содержание органического вещества наиболее высокое.

В морской воде найдены следующие группы биохимически важных органических соединений: карбоновые, в основном жирные кислоты, аминокислоты (свободные и связанные), углеводы (свободные и связанные), хлорофилл и его продукты превращения, каротиноиды и другие пигменты, ароматические соединения, углеводороды, биологически активные вещества (витамины, ауксины, антибиотики) и др.

Дуурсма [328] представил обширную литературную сводку о содержании в морской воде растворенных углеводов, протеинов и аминокислот, ряда алифатических соединений, жирных кислот и биологически активных веществ. Вильямс [581] подсчитал, что в 0–300-метровом слое воды Тихого океана средняя концентрация органического углерода около 1 *мг/л*. При пересчете на углерод в этой воде содержится аминокислот (свободных и связанных; в *мкг/л*) 25, свободных углеводов – 10, жирных кислот – 40, мочевины – 20, ароматических соединений – 1 и витаминов – 10^{-2}. Основную массу органического углерода (90%) составляют, по его мнению, углерод гуминовых кислот и углерод лигниноподобных веществ.

Аминокислоты определяют как в морской и океанической водах, так и во взвесях. При этом различают содержание свободных и связанных аминокислот. Понятия "свободные" и "связанные" аминокислоты и углеводы было введено Э.Т. Дегенсом и Дж.Ч. Ройтером [81] при исследовании осадочных отложений разного геологического

возраста. Свободными аминокислотами называются такие аминокислоты, которые экстрагируются слабой соляной кислотой или спиртом из осадков или находятся в растворенном состоянии в природных водах. Связанные аминокислоты обнаруживаются и определяются после гидролиза 6н. HCl. В морской воде связанные аминокислоты являются компонентами белков животных, растений, микроорганизмов, а также компонентами водных гуминовых кислот и других полимерных соединений. Валлентайн [555] одним из первых исследовал содержание свободных аминокислот, растворенных в морской и озерной воде. Он установил, что свободные аминокислоты содержатся во всех водах и осадках. Однако их содержание значительно меньше по сравнению с количеством аминокислот, находящихся в составе белков и других компонентов. Морские и озерные воды содержат мало свободных аминокислот, в среднем от 10 до 100 *мг/л*.

При исследовании вод Тихого океана вблизи побережья Калифорнии Э.Т. Дегенсом и др. [77, 81] было установлено, что концентрация свободных аминокислот почти не изменяется с глубиной. Ими также не было обнаружено качественных изменений в составе аминокислот по глубине бассейна. Только в воде, взятой вблизи дна океана на глубине около 4000 *м*, состав аминокислот несколько отличался от среднего состава аминокислот в воде океана. Сравнительная равномерность распределения растворенных аминокислот в большом интервале глубин океана была также установлена ранее Парком и др. [481, 482]. Ими было найдено, что количество связанных аминокислот в воде в 3 раза больше, чем свободных, при этом такое соотношение аминокислот было обнаружено даже на глубине 3500 *м*. Преобладание связанных аминокислот в водах Мексиканского залива было также установлено ранее другими исследователями [402, 542].

Необходимо отметить, что в некоторых случаях не наблюдается равномерного распределения аминокислот в толще океанской воды [231, 490]. Это объясняется тем, что в отдельных участках океанов и морей могут создаваться определенные условия, неблагоприятные для мощного развития планктона и бактерий, что несомненно оказывает влияние на количество растворенного в воде органического вещества, в том числе на количество и состав аминокислот. Например, Ю.Ф. Лукашев и О.Д. Бекасова [161] показали на примере исследования органических и минеральных соединений азота и растительных пигментов в воде Северотропической зоны Атлантики, что содержание этих компонентов в значительной мере определяется вертикальной циркуляцией вод. Известно, что содержание аминокислот, углеводов и других органических соединений в морской воде в значительной степени зависит от биологической деятельности организмов. Замечено, что количество аминокислот на мелководье и особенно близ берегов изменчиво, но обычно велико. В глубоких слоях воды содержание аминокислот значительно меньше и распределено довольно равномерно. Кроме того, замечено влияние сезонных колебаний на содержание аминокислот [254].

Было установлено, что наиболее высокое содержание аминокислот находится в поверхностном слое океанской воды и содержащейся в

нем взвеси, где наиболее энергично идет процесс фотосинтеза [231, 232, 483, 542]. Вероятно, это связано с деятельностью планктона, а также бактерий, активно развивающихся в зоне фотосинтеза [146, 147, 229]. По данным Вуда [582], в воде океана широко распространены не только водоросли, но также бактерии, грибы, которые составляют симбиоз. Значительное количество микроорганизмов сосредоточено в устьях рек, впадающих в океан. Обычно качественный состав аминокислот в морской воде довольно однороден и составляет 15–18 аминокислот. Парку и др. [482] удалось обнаружить в морской воде 20 аминокислот. Однако соотношения между количеством отдельных аминокислот, растворенных в воде, при исследовании разных участков бассейнов и на разной глубине различны. Вероятно, замеченные колебания в количественном, а иногда и в качественном составе аминокислот связаны с соотношением фитопланктона, зоопланктона и бактерий в определенных участках водной толщи бассейна, Так, одни исследователи отмечают наиболее высокое содержание в воде нейтральных аминокислот, другие – кислых и т.п.

По данным Болинга [295], в морской воде больше глицина и серина по сравнению с количеством лизина, глутаминовой кислоты, пролина и треонина (аспарагиновой кислоты нет). В то же время Валлентайн [555] показал, что в морских и озерных водах преобладают не только нейтральные аминокислоты α-аланин и глицин, но также кислые аминокислоты – глутаминовая и аспарагиновая, а также гистидин, тирозин. При исследовании биохимических компонентов в осадках и морской воде верхней Калифорнии Дегенс и др. [317] установили, что число аминокислот значительно уменьшается с глубиной как в осадках, так и в воде океана. Они наблюдали относительно быстрое снижение количества аргинина в водах с глубиной и достаточно высокое его содержание в осадках, где он обнаруживается после гидролиза. В то же время в воде установлено высокое содержание орнитина, серина и глицина. Высокое содержание β-аланина в осадках и отсутствие его в морской воде авторы связывают с возможным декарбоксилированием аспарагиновой кислоты. Экспериментально ими было доказано, что часть аминокислот в осадках образовалась в результате биологической деятельности микробов на ранних стадиях диагенеза. Наивысшая концентрация аминокислот в морской воде, планктоне и в донном осадке представлена в табл. 6 [317].

На основании табл.6 авторы делают следующие заключения: 1) морская вода характеризуется малой концентрацией аминокислот, отсутствием кислых соединений и наибольшим числом основных аминокислот; в морской воде в больших количествах находятся серин, глицин и орнитин, отсутствуют аргинин, пролин, цистин и метионин; 2) на глубине происходит значительное снижение количества основных и кислых, а также ароматических аминокислот, в то время как нейтральные аминокислоты, например, глицин и серин, остаются в значительных количествах; 3) в осадке в довольно больших количествах находятся аргинин, лизин, β-аланин, пролин, которые присутствуют в морской воде в очень малых количествах или вообще отсутствуют (аргинин).

Таблица 6

Распределение аминокислот в исследованных образцах (в моль. %; [317])

Амино-кислота	Морская вода				Планктон	Осадок	
	свободные		связанные		общее количество	общее количество	
	поверхность	3000 м	поверхность	3000 м	поверхность	поверхность	135 м
Аргинин	–	–	1,3	–	3,1	13,8	3,9
Орнитин	14,5	13,4	6,2	2,2	–	1,3	7,0
Гистидин	2,2	1,7	1,1	0,5	1,0	Сл.	Сл.
Лизин	2,1	2,0	2,3	0,1	9,2	11,5	7,8
Глутаминовая	2,7	1,8	6,3	0,9	7,3	1,9	2,3
Аспарагиновая	3,8	8,2	3,2	1,1	6,9	1,3	2,3
Глицин	16,4	21,7	19,5	25,4	10,7	11,4	21,9
Серин	29,5	27,7	20,7	39,6	9,0	2,4	12,5
Валин	2,3	2,3	4,3	2,9	8,4	5,9	3,5
α-аланин	10,7	7,9	14,8	11,8	13,2	10,8	10,5
β-аланин	–	–	–	–	–	14,9	8,2
Лейцин	3,8	4,1	8,2	6,2	13,1	2,7	7,0
Треонин	7,6	4,5	3,7	3,8	1,9	5,7	6,6
Пролин	–	–	4,6	3,8	3,6	8,6	4,7
Тирозин	2,2	1,8	0,7	0,1	5,5	6,3	1,9
Фенилаланин	2,2	2,0	2,0	1,1	4,6	1,5	Сл.
Цистин	–	–	–		2,1	Сл.	Сл.
Метионин	–	–	1,1	0,5	0,4	–	–
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Высокое содержание нейтральных аминокислот в океанской воде, установленное Дегенсом и сотр. [316, 317], совпадает с данными, полученными Н.Д. Стариковой и Л.И. Коржиковой, которые установили, что основная масса аминокислот (свыше 50%) в водах северо-западной части Тихого океана представлена нейтральными аминокислотами. Они определили, что содержание аминокислот возрастает в ряду взвесь – вода – грунтовые воды в среднем соответственно 29, 155 и 1540 *мкг/л* и всюду в этом ряду основную массу составляют нейтральные аминокислоты. От общего содержания $C_{орг}$ в воде углерод растворенных аминокислот составляет 7,4% [232].

Вертикальное распределение растворенных в воде аминокислот и аминокислот взвеси, так же как и содержание $C_{орг}$, зависят от многих факторов. С.В. Люцарев и Е.А. Романкевич [162] показали, что максимум содержания углерода взвеси в верхнем слое воды Японского моря хорошо коррелируется с максимальным развитием фито-, бактериопланктона и простейших животных. Необходимо принимать во вни-

мание деятельность отдельных организмов, входящих в состав планктона, а также высших водорослей. Аминокислотный состав разных водорослей почти одинаков, но у некоторых водорослей обнаружены аминокислоты, специфичные только для этих видов. Так, у перидиней и хризофитов есть аминофосфониевые кислоты, у бурых водорослей найдены иодаминокислоты моно- и дийодтирозин, тироксин. В красных и бурых водорослях обнаружены таурин и хондрин [8]. Однако эти аминокислоты находятся в водорослях в очень малых количествах и в морской воде до сих пор не обнаружены.

Известно, что водоросли содержат белки в достаточно больших количествах. Так, по данным Г.Н. Барашкова [8], в бурых и красных водорослях содержится 20% белков, в зеленых – 45%, в сине-зеленых – 30%, в диатомовых – 40%. Диатомовые водоросли широко распространены в природе, они синтезируют около половины всего органического углерода в водах земного шара за год. В составе морских диатомовых водорослей установлено высокое содержание глутаминовой и аспарагиновой кислот, у пресноводных диатомовых наблюдается преобладание аланина, глицина и аргинина. Эти водоросли составляют значительную часть биомассы современного планктона. Также в составе планктона большую часть составляют перидиниевые и сине-зеленые водоросли.

Сине-зеленые водоросли привлекают особое внимание исследователей, так как они являются наиболее древними и их остатки обнаружены в породах докембрия. Считают, что сине-зеленые водоросли являются одними из первых растений, появившихся на Земле. Одни виды сине-зеленых водорослей расселяются в анаэробных условиях, другие – в аэробных.

Сине-зеленые водоросли представляют большой интерес также в связи с тем, что среди них есть отдельные виды, которые живут в горячих источниках при 65–69°С, а также на снегу, в озерах Антарктики, в соленых озерах, на скалах, на почвах. Известны также сине-зеленые водоросли, поселяющиеся в районах, пострадавших от взрывов атомных и водородных бомб [72]. Аминокислоты сине-зеленых водорослей Cyanophyta (так же как и протококковые Chlorella, Scenodesmus) составляют 30–35% всей органической биомассы. В гидролизатах обнаружено 17 аминокислот, из них в довольно значительных количествах – дикарбоновые аминокислоты (глутаминовая и аспарагиновая), аланин, глицин. Установлено также высокое содержание основных аминокислот (лизина, гистидина, аргинина). Специфичной для сине-зеленых водорослей является *а* – *є*-диаминопимелиновая кислота, которая входит в состав оболочек [72].

Большое значение для понимания процессов, связанных с появлением в морской воде растворенных органических соединений, имеет недавно установленная способность водорослей к выделению в окружающую среду разных органических соединений. Так, в зависимости от физиологического состояния все водоросли выделяют в окружающую водную среду до 50% и более синтезируемых ими веществ, в том числе аминокислот, углеводов, различных токсических соединений и

т.п. [8]. З.П. Бурлакова [27] описала выделение белков и пептидов морскими одноклеточными водорослями Gymnodinium kowalevskii Pitz., Prorocentrum micuns Ehr., Sceletonema costatum. По ее мнению, одноклеточные и многоклеточные водоросли являются основными источниками растворенного органического вещества в море.

АМИНОКИСЛОТЫ В ИЛОВЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Особый интерес представляют исследования содержания отдельных компонентов органического вещества в иловых водах. Как показали исследования О.В. Шишкиной [260], иловые воды тонкодисперсных, богатых органическим веществом осадков подвергаются сильной метаморфизации, в результате которой образуется новый тип воды, который отличается от нормальной морской воды и имеет сходство с пластовыми водами, в частности с водами нефтяных месторождений (хлоридно-щелочными бессульфатными водами). Это согласуется с высказываниями В.И. Вернадского, который придавал большое значение изучению иловых вод. Он отмечал, что иловые воды играют огромную роль в создании биогенных руд и минералов, "они дают начало той воде, которая входит в состав вод осадочных пород, образовавшихся из морских и наземных илов путем диагенезиса" [38].

Н.Д. Стариковой и Л.И. Коржиковой [232] при изучении иловой воды, отобранной на разных участках северо-западной части Тихого океана, было показано, что $C_{орг}$ аминокислот составляет от 3 до 15%, а углеводов – от 8,7 до 50% от $C_{орг}$ иловой воды. Общее содержание органического углерода в иловой воде колеблется от 4,6 до 13,9 *мг/л*, органического азота – от 0,8 до 2,5 *мг/л*. Е.А. Романкевич высказал предположение о том, что органические соединения, находящиеся в иловых водах, в значительной мере являются продуктами метаболизма организмов, населяющих ил [200]. Следовательно, органические соединения, находящиеся в иловых водах, имеют большую активность к химическим реакциям и несомненно участвуют в установлении окислительно-восстановительного потенциала, концентрации катионов и вообще влияют на солевой состав иловых вод. В связи с этим большой интерес представляет изучение содержания аминокислот в подземных водах, в том числе в водах нефтяных месторождений. Наибольшую часть воды, присутствующей в литосфере, составляют метеорные, а также погребенные воды, происхождение которых связано с осадочными отложениями. Ювенильные воды даже в районах современного вулканизма играют незначительную роль [82].

Е.В. Посохов [191], изучая формирование химического состава подземных вод, отметил, что в аридных климатических условиях важным фактором является растительность. Он отмечает, что растительность в значительной мере повышает минерализацию грунтовых вод. Значение и участие органического вещества подземных вод в геохимических превращениях верхней геосферы континентов отмечает А.И. Германов [68].

Поровые воды, присутствующие в нефтеносных толщах, имеют преимущественное морское происхождение. На основании геологических и геохимических данных ученые пришли к заключению, что современная морская вода по своему составу представляет собой геохимический стандарт для всех геологических периодов и этот устойчивый состав вод океана установился уже в позднем докембрии [82]. Известно, что реликтовые воды, сохраняющиеся в породах, отличаются от морской воды высоким содержанием солей (почти в 10 раз). В ископаемых водах установлено присутствие растворенных органических соединений – гуминовых, жирных кислот ароматических кислородных соединений, аминокислот, углеводов, разных гетероциклических соединений, углеводородов и др. [4, 5, 9, 10, 82, 215, 257–259]. Дегенсом и Чилингаром сделано сопоставление распределения аминокислот в нефтяных водах палеозойских осадков и в современной морской воде [82]. Оказалось, что спектры состава аминокислот в современной воде и в нефтяных водах очень сходны. Кроме того, ими было замечено, что в подземных водах с высоким содержанием солей концентрация аминокислот также более высокая. Авторы высказывают предположение о том, что аминокислоты, хорошо растворимые в воде, образуют комплексы с кислотами, что приводит к их дальнейшей повышенной растворимости. Однако, как установили Дегенс и Чилингар, свободные аминокислоты отсутствовали в нефтяных водах, исследованных ими, и в основном были найдены связанные аминокислоты, входящие в состав гетерополиконденсатов, например в состав гуминовых кислот.

О значении изучения растворенного органического вещества в подземных водах для установления нефтегазоносности геологических провинций писали многие исследователи [4, 5, 9, 37, 38, 29, 30, 256, 259]. При исследовании подземных вод Махачкалинского района М.Е. Альтовский и др. [5] обнаружили в растворенном состоянии углеводы и свободные аминокислоты (сотые доли милиграмма на литр), сульфокислоты, пуриновые и пиридиновые основания, порфирины, нафтеновые кислоты и углеводы. Были обнаружены следующие аминокислоты: глицин, лизин, α-аланин, глутаминовая кислота, а также амид аспарагин. Они высказали мнение о том, что наличие углеводородов, аминокислот и смолообразующих веществ в водах области питания углеводородов является благоприятным поисковым показателем для того горизонта, в котором эти компоненты обнаружены. Н.Т. Шабарова [257] изучала состав растворенных органических веществ в пластовых водах Хадыжей и Биби-Эйбата и показала, что органический азот в этих водах на 50% представлен азотом аммонийных соединений, на 25% – азотом оснований, остальную его часть составляют моноаминокислоты.

Малочисленные сведения о присутствии аминокислот в подземных водах не дают возможность судить о геохимическом значении в них этих соединений, но высказанные предположения М.Е. Альтовского о связи аминокислот в подземных водах с поисковой характеристикой нефтеносности района указывают на необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

АМИНОКИСЛОТЫ В ВОДНОЙ ВЗВЕСИ СОВРЕМЕННЫХ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Органическое вещество живых организмов, входящих в состав планктона, составляет значительную часть органического вещества взвеси. Часть организмов, находящихся во взвеси, оседает на дно в неизмененном состоянии, другая часть организмов отмирает и их остатки также находятся как во взвеси, так и в осадках. Ю.А. Богданов, А.П. Лисицын и Е.А. Романкевич [21] исследовали водную взвесь в Индийском, Тихом и Атлантическом океанах, используя фильтрацию и сепарацию. Для фильтрации пробы морской воды отбирались с различных глубин океана батометрами емкостью от 1 до 200 *л*. Фильтрацию проводили с помощью мембранных ультрафильтров, изготовленных из нитроклетчатки с диаметром отверстий около 0,7 *мк*. Используя эти методы, исследователи выделяли из морской воды как живые организмы, так и органический детрит, представляющий собой смесь продуктов распада организмов и их дальнейшего преобразования (например, гуминовые кислоты). Они установили, что содержание органического вещества в основных организмах планктона значительно больше, чем его среднее содержание во взвеси. В табл. 7 ими представлены сравнительные данные по содержанию органического вещества в различных организмах планктона (по данным А.П. Виноградова) [40], и среднему содержанию органического вещества во взвеси, определенному ими [21].

На основании табл. 7 можно сделать заключение о том, что в зависимости от преобладания тех или иных организмов во взвеси количество органического вещества в ней может значительно изменяться.

З.З. Финенко [250] определил соотношение между живым органическим веществом и количеством органического вещества детрита морей и океанов. Он установил, что органическое вещество детрита составляет в среднем свыше 80% органического вещества взвеси. Остальное количество органического вещества взвеси находится в составе фитопланктона, зоопланктона и бактерий. Установлено, что некоторая часть живых организмов фитопланктона, зоопланктона, бактерий и органического детрита оседает на дно. Изучение распределения органического вещества и его компонентов во взвеси, находящейся в толще воды по вертикали, может дать представление о ходе процесса преобразования органических остатков в процессе их передвижения от поверхности ко дну. Как показали исследования Менцеля [464] на примере исследований органического углерода в северо-западной части Индийского океана, основная масса как $C_{орг}$ взвеси, так и растворенного $C_{орг}$ теряется уже в самых верхних слоях воды, при этом отношение $C_{орг}$ взвеси и $C_{орг}$ растворенного равно 1:10 и практически не изменяется по глубине. Ю.А. Богдановым, А.П. Лисицыным и Е.А. Романкевичем [21] показано, что при замедленной скорости оседания взвешенных частиц увеличивается время их пребывания в толще вод океана, происходит более быстрый распад органического вещества.

Таблица 7

Содержание органического вещества (в % от сухого веса) в организмах планктона и во взвеси [21]

Объект исследования	Предел колебания $C_{орг}$	Среднее $C_{орг}$
Взвесь	0,50–21,48	9,22
Диатомовые водоросли	11,0–25,27	18,68
Перидиниевые водоросли	22,0–40,2	33,49
Копеподы	42,09–47,71	45,52

При этом в мелководных районах значительно большее количество взвешенного органического вещества достигает дна, чем на ложе океана. Однако остальная его судьба зависит от газового режима данного участка бассейна и многих других факторов.

По подсчетам В.Г. Богорова [23], в поверхностном слое океана постоянно происходит превращение не менее 75% всех веществ, участвующих в продуцировании, и только 25% из них опускается на дно. Е.А. Романкевич [201, 202] вычислил, что в отдельных районах высокопродуктивных шельфов достигает дна 40% органического вещества от первичной продукции фитопланктона, а в центральных частях котловин и в краевых частях ложа Тихого океана – 5–10%.

Б.А. Скопинцев [216] приводит сравнительные данные разных исследователей, вычислявших количество органического углерода, ежегодно достигающего дна Мирового океана в составе взвешенных частиц, по отношению к годовой продукции фитопланктона. Так, по Траску [550], оно равно 5%, по Дацко 4% в расчете на углерод, по Ю.А. Богданову и др. [21] – от 2 до 25% на органическое вещество, что в среднем составляет также около 5% в пересчете на углерод. Б.А. Скопинцев предполагает, что такое же количество органического вещества захороняется в донных осадках океана за 1000 лет, что составляет от 10^9 до 10^{10} *т* органического вещества.

Сложность и трудоемкость методики выделения взвеси из морской воды являются, вероятно, основной причиной того, что в настоящее время имеется очень малое число исследований по определению содержания отдельных органических соединений в водной взвеси. Персонсом и Стрикландом [483] было определено содержание углеводов и азота белка в детрите по глубине водной толщи Тихого океана на разных широтах. Ими было установлено достаточно высокое содержание этих соединений в верхних слоях воды океана на всех широтах и снижение их количества с глубиной. Однако во многих случаях на глубине 2700–3000 *м* было замечено некоторое повышение количества общего углерода и углеводов. На основании проведенных исследований авторы пришли к заключению, что детрит океана может быть источником образования вторичных продуктов преобразования органического вещества.

Дегенс и др. [317] установили, что в водной взвеси находятся все аминокислоты, которые содержатся в органическом веществе планкто-

Таблица 8

Количественное соотношение аминокислот* в планктоне и взвеси из поверхностного слоя воды [317]

Аминокислота	Взвесь	Планктон
Аргинин	1,3	3,1
Орнитин	6,2	–
Гистидин	1,1	1,0
Лизин	2,3	9,2
Глутаминовая кислота	6,3	7,3
Аспарагиновая кислота	3,2	6,9
Глицин	19,5	10,7
Серин	20,7	9,0
Валин	4,3	8,4
α-аланин	14,8	13,2
Лейцин	8,2	13,1
Треонин	3,7	1,9
Пролин	4,6	3,6
Тирозин	0,7	5,5
Фенилаланин	2,0	4,6
Цистин	–	2,1
Метионин	1,1	0,4

* В процентах от общего содержания аминокислот.

на, однако количество каждой аминокислоты заметно отличается от количества ее в планктоне (табл. 8).

Как видно из табл. 8, в планктоне нет орнитина, но во взвеси он присутствует в заметных количествах. Во взвеси замечено повышенное содержание глицина, серина, треонина, пролина, α-аланина и нет цистина. Остальные аминокислоты находятся в меньших количествах по сравнению с их содержанием в планктоне.

При изучении района Курило-Камчатского желоба Н.Д. Старикова и Л.И. Коржикова определяли содержание аминокислот в воде, взвеси и донных осадках. Они подтвердили данные, полученные ранее другими исследователями [157, 483], о том, что органическое вещество в морской воде в основном находится в растворенном состоянии. Во взвеси содержание свободных аминокислот очень мало [231]. Во взвеси в основном содержатся связанные аминокислоты. Наиболее высокое содержание аминокислот, как растворенных в воде, так и во взвеси, было обнаружено в поверхностном слое воды. Содержание аминокислот во взвеси значительно меньше, чем в морской воде, и резко понижается от поверхности к горизонту 100 *м*. Во взвеси, осадках и воде преобладают нейтральные аминокислоты, но количество их различно. Кроме того, некоторые аминокислоты (например, пролин) отсутствуют в воде и взвеси, но находятся в осадке или наоборот (серин). Содержание ароматических аминокислот (тирозина, фенилаланина) в морской воде в два раза меньше, чем их содержание во взвеси и осадках.

Е.А. Романкевичем [202] была исследована перидиниевая взвесь, собранная в разных частях северо-западной части Тихого океана. По средним данным органическое вещество этой взвеси состояло из 51% белковоподобных соединений, 14,7% углеводов, 23% липидов и 4–5% гуминовых веществ. Общее количество органического вещества во взвеси составляло примерно 32% (16,16% $С_{орг}$). Было установлено, что большая часть азота (в среднем 55,7%) входит в состав солерастворимых белков типа альбуминов и глобулинов. По представлениям Е.А. Романкевича, основным процессом в толще вод океана является гумификация. В верхнем слое осадков количество белков, аминокислот, липидов и углеводов соответственно меньше в 90, 10, 3 и 1,2–1,5 раза по сравнению с их содержанием в поверхностном слое взвеси. В то же время количество гуминовых кислот и вторичных нерастворимых высокомолекулярных веществ (типа керогена) в осадках увеличивается в 15–20 раз. На основании представленного материала можно заключить, что сведения о содержании органического вещества и его отдельных компонентов во взвеси, морской воде современных водных бассейнов и в подземных водах еще очень незначительны. В то же время исследования в этом направлении необходимы, так как отдельные органические соединения участвуют в создании окислительно-восстановительного потенциала морской воды, в создании органического вещества осадков, в переносе или концентрации ряда химических элементов.

АМИНОКИСЛОТЫ В ОСАДКАХ СОВРЕМЕННЫХ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Важность изучения поведения органического вещества в осадках связана с тем, что мощность осадков достигает нескольких километров, особенно на шельфах, а средняя мощность донных осадков в океане составляет около 700 *м* [47]. Впервые изучение состава органического вещества в современных морских осадках было начато более 40 лет назад Траском [549] в связи с изучением происхождения нефти. По современным подсчетам запасы нефти в шельфах современных морей составляют около 50% общих запасов; в настоящее время около 20% всей добываемой нефти получают при разработке шельфовой части морей [70]. В связи с поисками нефти проведено большое число исследований состава органического вещества современных водоемов, при этом в основном было исследовано содержание углеводородов [25, 34, 251]. Почти все осадки современных морей и океанов обычно содержат органическое вещество, но количество его в разных типах осадков различно. Наибольшее количество органического вещества сосредоточено в сапропелевых илах, наименьшее – в красных глинах. На примере изучения органического вещества в осадках Каспийского моря [26] отчетливо видно распределение органического вещества в разных типах осадков (табл. 9). Как видно из табл. 9, ракушечники, содержащие относительно большое количество органического вещества ($С_{орг}$–0,79%), имеют наименьшую степень гумификации (4,82%), так как образуются в аэробных условиях, и в этих областях

Таблица 9

Состав органического вещества современных осадков Каспийского моря [26]

Тип осадка	$C_{орг}$, % на сухой осадок	Битуминозность, % на сухой осадок	Степень битуминизации органич. вещества, %	Гуминовые кислоты, % на сухой осадок	Степень гумификации органического вещества,%	Фульвокислоты, % от гуминовой кислоты
Бескарбонатные и слабокарбонатные осадки						
Пески	0,47	0,043	7,49	0,047	7,02	60,4
Алевриты	0,86	0,104	7,46	0,288	14,50	43,0
Алевритово-глинистые илы	2,03	0,182	4,79	0,390	9,75	25,5
Глинистые илы	3,14	0,281	6,11	0,517	10,10	49,5
Карбонатные осадки						
Ракушечники	0,79	0,051	5,98	0,047	4,82	88,6
Пески	0,21	0,042	9,75	0,079	21,20	48,2
Алевриты	0,82	0,098	10,10	0,189	13,50	22,4
Алевритово-глинистые илы	1,74	0,140	5,66	0,380	10,80	27,5
Глинистые илы	1,73	0,121	4,68	0,270	7,89	21,6

бассейна все остальные организмы, не имеющие скелетов, а также мягкая часть моллюсков, находящаяся внутри раковин, полностью разрушаются или используются в качестве питания другими организмами. Обычно от периферии бассейна к центральным частям увеличивается дисперсность отложений, в этом же направлении возрастает количество $C_{орг}$, что очень хорошо выражено на примере Среднего и Южного Каспия [71, 116, 152]. Осадки материкового склона морей [25, 26, 71, 102] и океанов [116, 199–202] характеризуются повышенным содержанием органического вещества. Связь между содержанием органического вещества и гранулометрическим составом осадков установлена для черноморского бассейна [102, 105, 116].

Как уже отмечалось, накопление высокомолекулярного, аморфного органического вещества в осадках современных водоемов обычно связано с образованием сапропеля, сапропелевых илов. При этом несколько лучше исследованы сапропели пресных водоемов [120, 123, 256, 533, 536]. В образовании сапропелевых отложений установлена большая роль микроорганизмов [151]. Б.А. Скопинцев [215] считает непосредственными источниками органического вещества в донных отложениях морей, океанов и других водоемов следующие: 1) нерастворимые остатки планктона и других организмов разной степени разложения; 2) нерастворимые органические остатки терригенного происхождения; 3) фракции водного гумуса терригенного и планктонного происхождения. При этом необходимо отметить, что роль аллохтонного вещества, поступающего с суши в океан с речным стоком, не превышает 1–1,5% общего

количества органического вещества в океане [215, 216, 233, 234]. Таким образом, планктон является главным источником органического вещества в морских осадках. С увеличением глубины возможность сохранности планктона уменьшается и лишь очень небольшой процент отмерших организмов достигает дна океана. Так Е.А. Романкевичем [200] было вычислено, что лишь около 4% органического вещества планктона достигает дна и захороняется на глубинах 5000–7000 *м*.

Т.И. Горшковой было вычислено среднее содержание органического углерода в осадках морей, которое составляет для Азовского моря 1,73%, для Каспийского – 1,03%, для Черного – 2,15% [71]. По данным О.К. Бордовского [24], ежегодно из биологического круговорота в Мировом океане выпадает $n \cdot 10^7$ *т* органического вещества.

В поверхностном слое современных осадков часто находят диатомовые водоросли, планктонные и бентонные фораминиферы, радиолярии и другие организмы. Установлено, что количество тех или иных организмов в осадках зависит от климатической зональности, газового режима водного бассейна, что непосредственно связано с процессами осадкообразования. Так, например, кремниевые створки диатомовых водорослей иногда составляют 50–70% и более от общего количества осадков, в то же время есть осадки, в которых полностью отсутствуют эти организмы. Так, например, наиболее высокое содержание диатомей (450 млн. створок на 1 *г*) характерно для диатомовых илов приантарктических районов Тихого океана. Красные глубоководные глины и отчасти карбонатные илы в тропических районах Тихого океана обычно лишены остатков диатомей [115].

В осадках пелагических, а также в других осадках большую роль играют планктонные фораминиферы, содержащие известковую раковину. Н.В. Беляева [17] показала, что распределение планктонных фораминифер в осадках связано с продуктивностью их в верхнем слое воды, рельефом и глубиной океана, с терригенным разбавлением и климатическими условиями. Планктонные фораминиферы в больших количествах распространены на материковом склоне в тропической части океана. На всех широтах в Тихом океане эти организмы встречаются в осадках только до определенных глубин. На дне глубоководных котловин происходит растворение карбоната кальция раковин фораминифер [45, 17].

Источником накопления биогенного кремнезема в осадках являются одноклеточные организмы – радиолярии. Они населяют всю толщу океанских вод от поверхности до абиссальных глубин. Радиолярии более всего накапливаются в осадках низких широт, в радиоляриевых, радиоляриево-фораминиферовых и слабокремнистых диатомовых илах [150, 158]. Приведенные наблюдения о распространенности и условиях, влияющих на накопление в осадках отдельных организмов планктона, очень важны для понимания роли органического вещества планктона в образовании ископаемого органического вещества осадочных отложений разного геологического возраста.

Необходимо также учесть большую роль бактерий, распространенных в толще воды морей и океанов. С одной стороны, они оказывают

активное действие на разрушение минеральных оболочек и биомассы организмов часто до полной минерализации, с другой стороны, часть их биомассы также попадает на дно и принимает участие в образовании высокомолекулярного органического вещества, например, гуминовых кислот в осадках. В осадочной толще распределение микрофлоры неравномерно. В современных осадках на глубине от одного до нескольких метров от поверхности происходит резкое уменьшение количества бактериальных клеток, приблизительно в $10^3 - 10^5$ раз [2]. По данным ряда исследователей [4, 5, 229], ниже верхнего слоя современных осадков, а также в артезианских подземных водах, в осадочных породах (ниже верхнего слоя) распределение бактерий мало зависит от глубины залегания. В зависимости от физико-химических условий, создавшихся в осадках, могут развиваться как анаэробные группы бактерий (например, метан- и водородобразующие денитрифицирующие, сульфатредуцирующие, так и аэробные бактерии, например углеводородокисляющие [2].

С геохимических позиций наибольшее значение в осадках имеет органическое вещество, находящееся в аморфном состоянии, не связанное со скелетными остатками организмов. Оно представляет собой смесь органических продуктов распада организмов и высокомолекулярных продуктов преобразования последних. С высокомолекулярным аморфным органическим веществом связаны концентрация ряда химических элементов в донных осадках, Eh и pH среды.

Органическое вещество играет огромную роль в процессах седиментации, происходящих в гумидных зонах, в процессах диагенеза осадочных отложений [70, 71, 77, 26, 33, 199–202, 236]. В.А. Успенский [249] рассчитал количество фоссилизирующегося органического вещества, образующегося в течение года в разных фациальных обстановках. Так, фоссилизирующееся органическое вещество в наземных фациях суши совсем не образуется, в болотах оно составляет 10,4%, в озерах и реках – 60,4%, а в фациях морских шельфов – 26,3% и фациях открытого океана – 2,7%. Процессы фоссилизации очень сложны, зависят от характера водоема, температуры, глубины и расстояния от прибрежных зон. В крупных морских и океанических бассейнах содержание $C_{орг}$ больше в прибрежной зоне тонких илов и снижается до минимума в направлении к центральной области бассейна [235].

В последние 10–15 лет особое внимание исследователей разных научных направлений (биохимиков, геохимиков, химиков, геологов) уделяется выяснению вещественного состава органического вещества современных осадков, поискам и определению отдельных биогенных органических соединений. Дегенсом и др. (см. рис. 1) показано, что в современных осадках содержатся в значительных количествах почти все основные органические соединения биогенной природы. Высокое содержание белков и углеводов в морских организмах – водорослях, бактериях, грибах и животных организмах дает основание представить основное участие этих органических соединений в процессах гумификации, в образовании органического вещества донных осадков. Первые исследования содержания аминокислот и углеводов в осадках были

Таблица 10

Аминокислоты (в мг/г на сухой вес обеззоленного вещества) в озерных растениях и в осадках [536]

Аминокислота	Оз. Чистое		Оз. Голубое		
	в растениях	в известковой глине	в растениях	в известковой глине	торф
Цистин	3	–	3	0,1	3
Лизин	3	0,06	3	–	4
Гистидин + аргинин	4	–	5	0,04	12
Глицин + серин	6	–	6	–	1
Аспарагин	3	0,03	3	0,01	5
Глутаминовая кислота	4	0,09	5	0,02	1
Треонин	2	–	3	–	3
Аланин	7	–	7	0,09	18
Пролин	0,15	–	5	–	–
Тирозин	2	–	3	–	4
Валин	3	0,05	3	0,03	3
Фенилаланин	3	0,08	2	–	3
Лейцин + изолейцин	6	0,05	6	0,03	11

проведены при изучении озер еще в 1950 г. Н.Т. Шабаровой [256]. Ею были определены формы азота (негидролизируемый, амидный и аммиачный, азот основания, моноаминокислот) в сапропеле из 3 озер. По мнению Н.Т. Шабаровой, азотистые соединения сапропелей исследованных озер представляют собой сложный комплекс белкового и небелкового характера. Белковые вещества не удалось извлечь из сапропелей, однако были обнаружены пептидные связи. Около половины азота падает на долю негидролизуемого. Это дает основание предположить, что в сапропелях эта часть азота относится к преобразованной, высококонденсированной части органического вещества, которая в дальнейшем участвует в отложениях, способных сохраняться в течение геологического времени.

Свайн и др. [536] провели сравнительные исследования содержания аминокислот в водорослях и осадках других озер. При этом они использовали данные Траска [550] по содержанию белков, жиров и углеводов в исследованных ими видах организмов. Средние данные содержания аминокислот, полученные Свайном и др., представлены в табл. 10 [536].

Количество углерода и азота в водных растениях несколько изменяется в течение года. В среднем в водных растениях содержится 85% углеводов, 15% белка и небольшое количество липидов. Исследованные озера имели слабоположительный или слабоотрицательный редокспотенциал, что создавало благоприятные условия для аккумуляции аммиака. Так, от 25 до 80% общего азота (по методу Къельдаля) составлял аммонийный азот. Из обычных 22 аминокислот в продуктах гидролиза

белков водных растений были найдены авторами 16 аминокислот. В наибольших количествах найдены аминокислоты аланин, лейцин и изолейцин, глицин, серин. Из табл. 10 видно, что в осадках найдено значительно меньшее число аминокислот и в очень малых количествах по сравнению с их содержанием в водных растениях.

В более ранней работе Свайн [533] исследовал отложения 9 озер, различающихся по стратиграфии, составу неорганических соединений и степени гумификации. Он отметил, что в озерных осадках достаточно показательным является отношение углерода к азоту (C/N), так же как и в морских осадках. Так, если для морского планктона и свежих морских осадков C/N равно около 9,2–9,4, то для более старых отложений C/N составляет 19 или 16. В дальнейшем он установил, что в озерных слабо гумифицированных осадках C/N составляет 9/1, в хорошо гумифицированных осадках – 12/1 [534].

В зависимости от условий диагенеза наблюдается разное отношение между содержанием различных аминокислот в осадках. При этом отмечается обратное отношение между количеством аминокислот и степенью гумификации отложений.

В озерных осадках были найдены как свободные, так и связанные аминокислоты, но свободные обычно находятся в ничтожно малых количествах [534].

Как показали исследования Свайна [533], в хорошо гумифицированных, торфяных озерных отложениях отношение нейтральных аминокислот к кислым составляет 6:1. Хорошо гумифицированные известковые глины содержат нейтральные и кислые аминокислоты в отношении 3:1. На основании большого числа исследований установлена прямая связь между содержанием в осадках органического углерода ($C_{орг}$) и содержанием отдельных его компонентов: аминокислот, углеводов, липидов, гуминовых кислот [77, 102, 202, 232, 501].

В современных морских осадках в основном обнаружены все аминокислоты, обычно входящие в состав белков живых организмов, но количество их изменяется в зависимости от типа осадочных отложений. В современных осадках были найдены как свободные аминокислоты, экстрагируемые слабой соляной кислотой или разбавленным спиртом из осадков, так и связанные аминокислоты, определяемые лишь после гидролиза 6н. HCl.

Присутствие и содержание свободных аминокислот в современных осадках, вероятно, связано с уровнем активной деятельности современных микробов. Как показали исследования Дегенса и др. [309, 315], на большой глубине основная часть аминокислот в осадках находится в связанном состоянии. С глубиной водоема значительно изменяются pH, Eh, содержание $C_{орг}$. По их наблюдениям, наиболее богаты органическим веществом осадки, расположенные ближе к берегам.

Риттенберг и др. [501] определили содержание аминокислот в приконтинентальных терригенных осадках Калифорнийского района (желоб Сан-Диего, котловина Сан-Николас и др.), а также в глубоководных красных глинах около острова Гуадалупе (скважина Мохол). Было установлено наиболее высокое содержание аминокислот (в ос-

новном связанных) в терригенных осадках и очень малое их содержание в красных глинах. Так, например, в терригенных осадках желоба Сан-Диего содержание связанных аминокислот – 3283,0 *мкг/г*. Связь между типом осадка и содержанием в нем органического углерода и аминокислот была установлена также другими исследователями. По данным японского исследователя Итихары [414], в образцах осадков, полученных в результате бурения скважины на дне моря, содержание аминокислот уменьшается с глубиной разреза и зависит от характера слоя осадков. В слоях песков количество аминокислот значительно меньше, чем в илах. В современных осадках грязей содержание органического вещества составляет 6–8%, в современных песчаных отложениях 1–2%, в грязевых отложениях плейстоцена – 3%.

Е.А. Романкевичем [201, 202] было исследовано изменение состава органического вещества на разрезе через Японский глубоководный желоб от терригенных осадков склона до эвпелагических глин Северо-Западной котловины. Показано, что всюду наблюдается прямая корреляционная зависимость между изменением состава органического вещества и общим количеством органического вещества в осадках. Биохимически важные соединения – белки, углеводы, липиды – составляют 18–23% общей суммы органического вещества в осадках, причем доля белков и аминокислот очень мала. Наибольшие преобразования органического вещества происходят в эвпелагических глинах, в которых аминокислоты составляют только 0,8% органического вещества осадков, а белки почти полностью отсутствуют (следы). В толще терригенных осадков континентального склона содержание органического вещества и его компонентов – аминокислот высокое. Повышенное содержание аминокислот в осадках континентального склона установлено и другими исследователями. По вертикали колонок замечается постепенное уменьшение количества аминокислот, углеводов, липидов с глубиной и увеличивается количество гуминовых веществ. В красных глубоководных глинах, несмотря на низкое содержание органического вещества, Е.А. Романкевич обнаружил повышенное содержание аминокислот и липидов (в % к органическому веществу). Он [201, 202] установил, что среднее содержание аминокислот в осадках Тихого океана составляет 0,7–7,2% общей суммы органического вещества. Максимум аминокислот приурочен к фации терригенных пелитовых осадков шельфов (5,9%), а минимум – к пелагическим (красным) глинам (0,8).

Дегенс [77] показал, что содержание аминокислот в поверхностных слоях осадков (верхних нескольких метров) очень близко к содержанию их в планктоне того же участка моря. Это совпадает с мнением большинства исследователей о том, что основным источником аминокислот в осадках является планктон, оседающий на дно [309, 471, 473]. Так, Моррис [473] показал, что наблюдается большое сходство в составе аминокислот планктона и осадков, отобранных из континентального склона северо-западной Африки (табл. 11). Осадки отличаются от планктона относительно высоким содержанием орнитина, лизина, лейцина, фенилаланина, тирозина и очень малым содержанием серина,

Таблица 11

Общее содержание аминокислот (в % к общему количеству аминокислот) в осадках и белках типичного планктона [473]

Аминокислота	Тип аминокислоты	Осадки			Белок планктона
		1	2	3	
Аспарагиновая кислота	Кислая	1,3	1,7	0,7	9,2
Треонин	Кислая (окси)	–	0,2	0,2	4,5
Глутаминовая кислота	"	1,0	1,6	1,8	13,0
Цистеиновая кислота	Кислая (серусодержащая)	1,8	2,1	–	0,5
Серин	Нейтральная (окси)	0,2	0,4	0,4	5,0
Пролин	" (гетероциклическая)	0,6	0,4	0,4	2,7
Глицин	Нейтральная	0,6	0,4	2,6	7,0
Аланин	"	0,7	0,3	2,9	5,8
Цистин	" (серусодержащая)	0,4	–	0,6	1,5
Метионин	Нейтральная (серусодержащая)	2,5	1,1	3,6	3,0
Изолейцин	Нейтральная	5,8	2,4	10,6	4,5
Аллоизолейцин	"	0,2	0,2	0,5	0,1
Лейцин	"	10,6	4,6	16,8	7,2
Тирозин	Нейтральная (ароматическая)	8,8	7,7	10,0	4,5
Фенилаланин	"	13,1	18,6	14,6	4,5
Лизин	Основная	27,3	28,3	14,3	9,2
Гистидин	" (гетероциклическая)	6,5	8,5	2,4	2,6
Аргинин	Основная	6,4	5,8	4,4	8,1
Орнитин	"	10,4	15,1	4,9	1,0
	Общее	99,8	100,0	100,1	99,0 + 1% других

треонина, аспарагиновой кислоты. Кроме того, Моррис показал, что количественное соотношение аминокислот в 3 образцах осадков разного геологического возраста (1000, 5500 и 8000 лет) различно, но не связано с ним (соответственно содержание аминокислот в миллиграммах на грамм сухого осадка: 0,397; 0,050 и 0,136). Дегенс [77] отмечает, что при диагенезе осадков наиболее устойчивы орнитин, серин, глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота, лейцин, треонин и глицин. В осадках в значительных количествах найдены аминокислоты аргинин, лизин, β-аланин, пролин, которые в морской воде обычно

находятся в очень малых количествах. Высокое содержание β-аланина в осадках Дегенс связывает с возможной реакцией декарбоксилирования аспарагиновой кислоты. Высокое содержание аргинина было установлено также Риттенбергом и др. [501] в осадках, отобранных вблизи о. Гуадалупе.

Имеются данные о влиянии глубины моря на содержание аминокислот в осадках. Так, Дегенс [305] считает, что глубина играет решающую роль в изменении состава аминокислот в осадках. С глубиной происходит затухание деятельности микроорганизмов, при этом сильно падает концентрация свободных аминокислот в осадках. При изучении осадков, отобранных в районах около Мексики и восточной Атлантики Эйзенштат и др. [272] обнаружили снижение концентрации кислых и оксиаминокислот с глубиной. В поверхностных слоях осадков в высоких концентрациях были определены основные, нейтральные и ароматические аминокислоты. Дегенс и др. [310, 317, 471] ранее также установили, что в поверхностных осадках Атлантического, Тихого и Индийского океанов всегда имеются аминокислоты и среди них наиболее устойчивы и стабильны кислые и нейтральные аминокислоты. Высокое содержание нейтральных аминокислот в океанских осадках наблюдали также Моррис [473], Н.Д. Старикова и Л.И. Коржикова [231, 232] и др.

При исследовании различных фракций органического вещества морских осадков, отобранных на глубине 1, 80 и 108 *м*, Хейр [381] обнаружил, что наибольшее количество аминокислот, особенно аспарагиновой кислоты, содержится во фракции осадка, которая на 3/4 состоит из остатков скелетов планктонных организмов и на 1/4 – из глины. Это соответствует данным, полученным Кингом [433, 434], который установил, что аспарагиновая кислота составляет 20% общего количества аминокислот, находящихся в скелетных тканях живых морских организмов. Кроме аминокислот, биологической природы, обычно входящих в состав живых организмов, Хейр обнаружил в современных осадках следующие азотсодержащие соединения: таурин, α-аминомасляную кислоту, диаминопимелиновую кислоту, оксилизин, мочевину, β-аланин, этаноламин, метиламин, этиламин. Многие из этих соединений были также обнаружены в современных осадках оз. Онтарио Кемпом и Мадроховой [431]. Эти исследователи придают особое значение изучению таких крупных озер, как оз. Онтарио, в котором органическое вещество в осадках автохтонного происхождения (1–5%). Большую часть детрита планктона составляют в нем диатомовые водоросли. Они установили, что около 49–55% общего азота осадков находится в виде связанных аминокислот и аминосахаров; свободные аминокислоты и аминосахара составляют только 0,25%. Все аминокислоты осадков характеризуются оптической активностью, что указывает на отсутствие процессов диагенеза органического вещества в исследованных осадках. Значительные исследования состава аминокислот в озерных осадках были проведены Свайном [534]. При исследовании осадков 18 озер Америки он установил, что нейтральные аминокислоты составляют основную часть от общего количества аминокислот. В больших коли-

чествах были найдены такие химически неустойчивые аминокислоты, как цистин, гистидин, аргинин.

Содержание аминокислот в осадках отличается от их содержания во взвеси того же района исследуемого бассейна. Например, по данным Н.Д.Стариковой и Л.И. Коржиковой, содержание валина во взвеси составляет 2,9%, в осадках – 15,2% общего содержания аминокислот. Кроме того, в осадках было найдено около 14% пролина (от общего содержания аминокислот), в то время как во взвеси и воде он не был обнаружен. При исследовании органического вещества в осадках Тихого океана и во взвеси Ю.А. Богданов определил следующий состав компонентов:

Органические соединения	Во взвеси, % от органического вещества	В осадках, % от органического вещества	% сохранности от первичной продукции
Липоиды, битумы	20,54–30,72	1,0–6,0	0,0012–0,0018
Белки, углеводы	70	9,0–35,0	0,0006–0,0365
Гуминовые кислоты	5,89–42,9	0,8–42,9	–
Гумины	–	26,7–83,6	–

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СОХРАННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОСАДКАХ

А.П. Виноградов в своей монографии "Введение в геохимию океана" [45] указывает на ряд факторов, которые влияют на накопление и преобразование отдельных компонентов органического вещества в осадках. Эти процессы зависят от глубины моря, близости берегов, гранулометрического состава осадков, текстуры и типа илов. В свою очередь характер осадков в современных водоемах изменяется в зависимости от широты, что связано с накоплением органического вещества в донных осадках, отложением кремневых скелетов организмов, карбонатных осадков. Исследования показывают, что накопление и преобразование органического вещества в осадках зависит от окислительно-восстановительной обстановки (pH, сероводородного заражения, наличия свободного кислорода), а также от температуры и циркуляции воды [51, 70, 71, 102, 105, 199, 201, 202, 235]. Есть указания на связь между климатической зональностью и распределением биомассы живого вещества в осадках морей и океанов [25, 26, 157, 200, 531]. Большое значение имеют исследования, связанные с понятием геохимических фаций [32]. При этом часто наблюдают, что возникновение различных геохимических условий, характеризующиеся разными значениями Eh, связано с количеством и составом захороненного в осадках органического вещества.

О накоплении органического вещества в осадках и возможном преобразовании его в нефть в сероводородных зонах морских бассейнов писали А.Д. Архангельский [6,7], А.В. Пустовалов [193], Н.М. Страхов [236], В.В. Вебер [34] и А.П. Виноградов [47] отмечают,

что восстановительные условия в водной толще бассейнов предохраняют органическое вещество от быстрого окисления и создают условия для накопления его в донных осадках. Газовый режим того или иного бассейна или отдельных районов бассейнов оказывает большое влияние на сохранность органического вещества в осадках. Влияние газового режима в придонных водных слоях на содержание органического вещества в осадках было показано при изучении типичных проб, отобранных из поверхностных слоев осадков Черного, Каспийского и Аральского морей [105]. Как известно, эти водоемы значительно отличаются друг от друга по морфологии, глубине, гидрохимическим условиям и биологической продуктивности.

Образцы осадков Черного моря в основном были отобраны в районе сероводородной зоны, где создались восстановительные условия, отсутствовал кислород. Эти осадки отличались высоким содержанием органического вещества. Это объясняется тем, что в восстановительных условиях остатки организмов, падающие из верхних, продуктивных слоев водной толщи, а также остатки придонных организмов не окисляются и не подвергаются действию минерорганизмов, а оседают на дно и наряду с водным гумусом принимают участие в образовании конденсированного органического вещества осадков. Наличие благоприятных условий консервации органического вещества в осадках ряда областей Черного моря подтверждается также присутствием остатков мелких организмов хитиновой природы, обнаруженных под микроскопом (в осадках).

В отличие от Черного моря воды Аральского моря насыщены кислородом до самого дна. Это обеспечивает развитие донной микрофлоры и способствует окислению органических остатков, что и является причиной слабого накопления конденсированного органического вещества в донных осадках Аральского моря. Промежуточное положение занимают осадки Каспийского моря, воды которого чаще всего не содержат сероводорода, но количество кислорода в придонном слое этого бассейна незначительно. Было установлено, что чем больше содержание органического вещества в осадках, тем больше в них количество и число аминокислот, определяемых после гидролиза. Ранее было установлено, что аминокислоты входят в структуру ископаемого органического вещества осадков, а количество их и состав являются одним из характерных показателей степени его конденсированности [91, 96]. В гидролизатах ископаемого органического вещества находят разное количество аминокислот в зависимости от степени преобразования органических соединений. В наиболее молодых геологических отложениях, к которым относятся современные осадки, количество аминокислот значительно. Однако это явление наблюдается только при благоприятных условиях сохранности. По данным Н.Д. Стариковой и Л.И. Коржиковой, содержание аминокислот в осадках Черного моря, взятых из разных районов, варьирует от 378,0 до 6440,0 *мкг/г* сухого грунта. При этом наибольшая концентрация аминокислот находится в осадках, полученных с глубоководных станций [231]. Очень важно установление корреляции не только между содержанием в осадках

$C_{орг}$ и аминокислот, но и содержанием гуминовых кислот, хлорофилла и продуктов его превращения. В связи с этим в некоторых случаях можно ограничиться определением количества лишь тех или других компонентов.

Влияние газового режима, фациальной обстановки осадкообразования, литологического и гранулометрического состава осадков на содержание органического вещества было в дальнейшем показано при исследовании осадков Черного моря, взятых из разных фациальных зон [102]. Были исследованы осадки, отобранные на различных участках шельфа, континентального склона и центральной глубоководной котловины с глубин моря от 20 до 2140 *м*. Осадки были представлены современными, древнечерноморскими и новоэвксинскими отложениями; глубина разреза в толще отложений достигала 3–5 *м*. Как известно, Черное море отличается большим своеобразием гидрохимического, газового режимов и связанными с ними процессами седиментации [217, 236].

Учитывая наличие корреляции между содержанием $C_{орг}$ и отдельными компонентами органического вещества в осадках, было определено содержание хлорофилла, феофитина, гуминовых кислот и $C_{орг}$ в осадках разных фациальных зон [102]. Было установлено, что осадки из районов моря, где в придонных областях присутствует достаточное количество кислорода, не содержат или почти не содержат хлорофилл и продукты его превращения, а также гуминовые кислоты. Это объясняется активным процессом окисления органического вещества в поверхностных слоях осадков. Например, органическое вещество и его компоненты не накапливаются в осадках прибрежных районов и открытых шельфов, где наблюдается хорошая аэрация. Гуминовые кислоты и пигменты отсутствуют или находятся в минимальных количествах в алевритах, песках, ракушечниках. Осадки, расположенные в сероводородной зоне моря, содержат значительные количества гуминовых веществ, хлорофилла и продукта его превращения – феофитина. Так, верхние слои осадков, расположенных в сероводородной зоне бассейна, представляют собой глинистые, глинисто-известковые, известковые илы, характеризующиеся высоким содержанием пигментов и гуминовых кислот. Содержание этих органических веществ в осадках различно в разных районах моря и связано с типом осадочных отложений. Слои сапропелевого и глинистого ила характеризуются низкими значениями Eh. В них всегда присутствует значительное количество гуминовых веществ и пигментов хлорофилловой природы. Это характерно для всех сапропелевых и глинистых илов независимо от глубины моря и расположения исследуемого слоя в осадочной толще. Органические вещества накапливаются в осадках на участках с активной седиментацией, где нет условий для быстрого окисления органического вещества.

В литературе имеются отдельные указания на то, что содержание органического вещества в осадках уменьшается в зависимости от глубины моря. Однако оказалось, что решающим для накопления органического вещества в осадках является не столько глубина моря в данном районе, сколько окислительно-восстановительные условия, создавшиеся в этой части водной толщи моря. Установлено, что распреде-

ление гуминовых веществ и хлорофиллоподобных пигментов постепенно меняется в фациальном профиле и максимальное их содержание в полуметровом слое осадков приурочено к области континентального склона.

На основании исследований И.И. Волкова [52] известно, что концентрации сероводорода в иловой воде из поверхностного слоя осадков приурочены к отдельным участкам континентального склона с глубин 200–500 и 1000–1500 *м* и заметно понижаются при удалении в центральную, глубоководную область моря. О том, что в анаэробных условиях происходит накопление органического вещества, в том числе аминокислот и углеводов, было замечено еще в 1957 г. Планкетом [489] при изучении осадков Карибского моря. В осадках, находящихся в аэробной части бассейна, он обнаружил после гидролиза только очень малые количества глутаминовой кислоты, аргинин. В то же время в осадках, расположенных в части бассейна, где нет доступа кислорода, найдено значительное количество аминокислот. По данным Дегенса [315, 77], установлено большое различие в составе и количественных соотношениях аминокислот в осадках, отложившихся в окислительных условиях и в восстановительной среде, что полностью согласуется с результатами, полученными нами [102, 105]. Заключения о влиянии восстановительных условий на сохранность и накопление органического вещества в осадках Черного моря основываются также на экспериментальных данных, полученных за последнее время [94, 95, 102, 105, 217, 236, 251].

При исследовании осадков Балтийского моря Т.И. Горшкова показала, что наибольшее количество растительных пигментов содержится в осадках на склоне глубоководных впадин, куда переносится наибольшее количество органического вещества и где преобладают восстановительные условия в придонном слое. По данным Али-Заде и др. [3], наиболее благоприятными для накопления органического вещества в осадках Каспийского моря являются условия, создающиеся в полузамкнутых заливах, где преобладает восстановительная обстановка в водной среде, подобные условия создаются также в районах материкового склона.

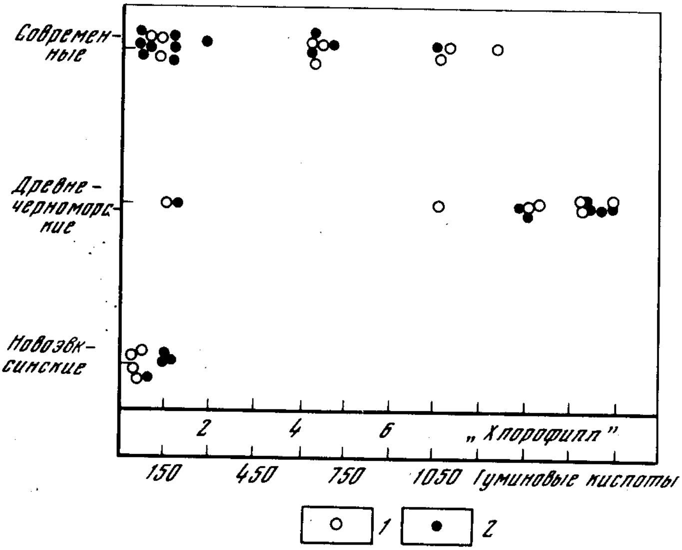
Интересные исследования были проведены Е.А. Романкевичем [201, 202] при изучении океанических осадков. Он также отметил, что среда оказывает решающее влияние на сохранность пигментов. В некоторых океанических осадках при помощи люминесцентного метода им были обнаружены хлорофилл, феофитин, каротин, феофорбид. Он также показал, что наибольшие количества производных хлорофилла содержатся в пелитовых песках материкового склона. По мере перехода к осадкам глубоководных желобов и красным глинам ложа океана, а также к грубым осадкам шельфов и пляжей содержание производных хлорофилла уменьшается. На примере исследования осадков Тихого океана Е.А. Романкевич показал, что максимальное количество аминокислот приурочено к фации терригенных пелитовых осадков шельфов (5,9%), а минимальное количество их – к эвпелагическим (красным) глинам (0,8%). Он предполагает также, что часть азота в красных глинах присутствует в форме связанного аммония. По его данным, во

всех колонках исследуемых осадков, сложенных красными глинами, сохраняется резко окислительная обстановка (Eh от +400 до +600 *мв*). Далее было показано, что в верхнем слое осадков (1–3 *см*) красных глубоководных глин содержатся гетеротрофные бактерии, питающиеся в основном органическим веществом [228]. В окислительных условиях в красных глинах, вероятно, сохраняются только наиболее сложные органические соединения, почти не усваиваемые бактериями.

Интересные результаты были получены при определении содержания гуминовых кислот и хлорофиллоподобных пигментов по глубине разреза толщи осадков Черного моря (до 3 *м*), т.е. современных, древнечерноморских и новоэвксинских отложений [94, 102, 101, 107]. Наибольшее содержание этих соединений было обнаружено в древнечерноморских отложениях, которые обычно представлены сапропелевыми илами (рис. 5,6). Сапропелевые илы древнечерноморских отложений, как известно, имеют геологический возраст около 4000 лет [504]. В качестве примера на рис. 6 представлено распределение гуминовых кислот и пигментов хлорофилловой природы в двух вертикальных разрезах толщи осадков Черного моря. Станция 38 расположена в ложе глубоководной котловины (глубина моря 2140 *м*); все слои этого разреза имеют Eh в пределах от −150 до −285 *мв*. Наибольшее содержание органических компонентов обнаружено в слоях глинистых и сапропелевых илов (глубина разреза 150–240 *см*). Эти слои относятся к древнечерноморским отложениям. Станция 28 расположена в нижней части континентального склона, в сероводородной зоне (глубина моря 1750 *м*). Наибольшее содержание гуминовых кислот и пигментов хлорофилловой группы также отмечено в сапропелевом иле (глубина разреза 41–65 *см*), относящемся к древнечерноморским отложениям (Eh от −81 до −104 *мв*).

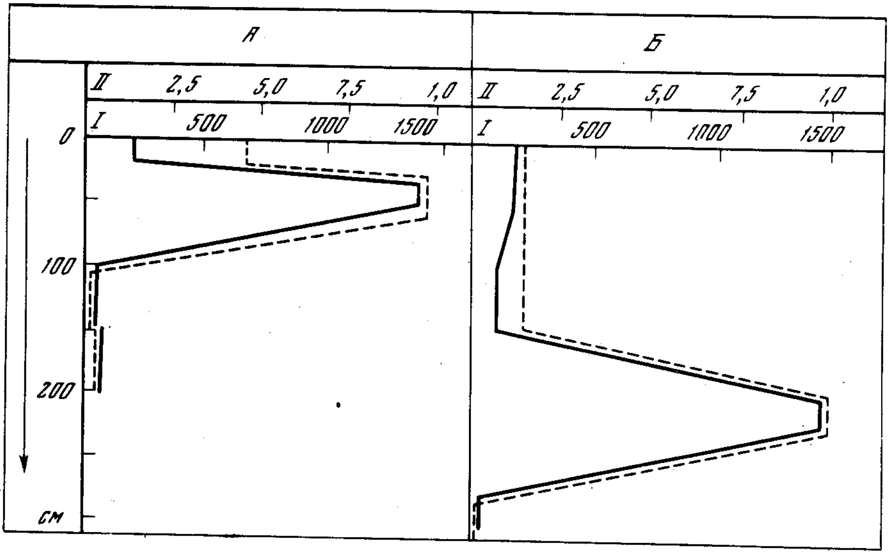
Нижележащие слои новоэвксинских отложений, представленные алевритом и глинисто-алевритовыми илами, почти не содержат исследованных органических соединений (Eh от −112 до −151 *мв*). Во всех других исследованных колонках осадков, где установлен положительный показатель Eh, органическое вещество отсутствует. Малое содержание органического вещества в новоэвксинских отложениях, вероятно, связано с нормальным газовым режимом моря и во многом зависело от скорости седиментации. Незначительные количества органического вещества и его компонентов в новоэвксинских отложениях по сравнению со многими современными и древнечерноморскими отложениями, видимо, мало связаны с геологическим возрастом осадков. Если бы этот фактор был решающим, то мы должны были бы наблюдать более или менее плавное понижение концентраций органического вещества от современных отложений к древнечерноморским и далее – к новоэвксинским.

Нарушить подобное соотношение могли лишь достаточно резкие изменения скоростей седиментации на границе этих эпох или значительные изменения в исходных концентрациях органического вещества, поступавшего в донные отложения. Тектонические и палеогеографические предпосылки не дают основания для предположения о резкой и



Р и с. 5. Содержание хлорофилла и гуминовых кислот в осадках Черного моря (в миллиграммах на 100 г сухого осадка)

1 – хлорофилл, *2* – гуминовые кислоты



Р и с. 6. Содержание гуминовых кислот и хлорофиллоподобных пигментов по глубине двух разрезов осадков Черного моря (в миллиграммах на 100 г сухого осадка):

А – ст. 28, глубина моря 1750 м; *Б* – ст. 38, глубина моря 2140 м

1 – гуминовые кислоты; *2* – хлорофиллоподобные пигменты

значительной смене скоростей седиментации на границе новоэвксинской и древнечерноморской эпох, хотя частичные изменения характера поступлений осадочного материала, несомненно, были [102]. Вероятно, накопление органического вещества в новоэвксинское время происходило в условиях бассейна с нормальной аэрацией. Исходная концентрация органического вещества в этих осадках была незначительной. Органическое вещество сохранилось вследствие возникновения восстановительных условий вторичного характера [52]. При изучении состава иловых вод Черного моря О.В. Шишкина [260, 261] наблюдала изменение Eh в 3 колонках донных отложений. Она установила существование положительного окислительно-восстановительного потенциала в отложениях солоноватого новоэвксинского бассейна. На этом основании она считает, что в отличие от современного Черного моря бассейн в новоэвксинское время имел нормальный газовый режим и в нем отсутствовало сероводородное заражение.

Н.М. Страхов [236] проследил геохимическую эволюцию Черноморского бассейна за последние 7000–8000 лет. Процесс осолонения Черноморского бассейна и наступившего вслед за ним сероводородного заражения глубинных черноморских вод произошел довольно быстро [28, 49]. Сероводород не только обусловил резкое замедление процесса разложения органического вещества отмершего планктона в водной толще бассейна, но и способствовал развитию восстановительных процессов в илах, что вместе создало благоприятную обстановку для интенсивного накопления органического вещества в древнечерноморских отложениях. Возможно также, что своеобразная слоистость современных и древнечерноморских отложений и послойное, с резкими границами расположение органического вещества сапропелевого характера связано не только с сезонными годичными циклами процесса седиментации [7], но и с неравномерным развитием процесса осолонения. Это привело к периодичности поступления сероводорода в наддонные области бассейна.

При помощи разработанной методики (хроматография на бумаге, спектрофотометрия) удалось показать во многих случаях присутствие в осадках не только феофитина, но и хлорофилла в неизмененной форме [101, 102, 107].

Особого внимания заслуживает наличие хлорофилла в древнечерноморских отложениях, имеющих геологический возраст в среднем около 3–4 тысячелетий. Известно, что в аэробных условиях хлорофилл быстро разрушается. Сохранность хлорофилла в древнечерноморских отложениях указывает на существование исключительно благоприятных условий, препятствующих окислению хлорофилла как в период осадкообразования, так и в период дальнейшей сохранности древнечерноморских отложений. Этому сопутствуют отрицательные значения Eh, характерные для древнечерноморских отложений. Вероятно, решающей предпосылкой для сохранности хлорофилла и феофитина в процессах седиментации и дальнейшего диагенеза осадочных отложений являются восстановительные условия среды в соответствующих участках бассейна. При этом, возможно, сказалось также защитное действие каротина,

который мог сохраняться некоторое время в восстановительных условиях среды. По данным А.А. Красновского и др. [142], каротин препятствует реакциям фотоокисления, фотовосстановления и феофитинизации хлорофилла и может образовать комплексы с последним. До некоторой степени сохранность хлорофилла может быть также связана с сохранностью диатомовых водорослей в осадках, на что указывает Ишиватари [413].

Таким образом, на основании проведенных нами исследований и данных других авторов можно сделать заключение о том, что накопление и сохранность аминокислот, хлорофилла, феофитина и гуминовых кислот, а также всего органического вещества в осадках Черного моря зависит от газового режима, что в значительной степени связано с циркуляцией вод, от окислительно-восстановительных условий, создавшихся в водной толще бассейна и донных отложениях, от фациальной обстановки осадкообразования, литологического и прежде всего гранулометрического состава осадков, а также от скорости седиментации. Эти исследования показали также, что на основании содержания $C_{орг}$ в осадочных породах нельзя с полной уверенностью представить степень развития растительного и животного мира в прежние геологические эпохи, как это предлагает А.Б. Ронов [204]. В условиях застойной зоны водоемов, при слабом доступе кислорода или при полном его отсутствии происходит консервация продуктов распада органических остатков организмов, их накопление и дальнейшее преобразование в высокомолекулярные, нерастворимые группы веществ: гуминовые кислоты, гумины, нерастворимую высокомолекулярную часть органического вещества современных осадков. Органическое вещество современных осадков представляет собой сложный комплекс продуктов распада морских организмов, продуктов их значительного преобразования, а также органического вещества скелетов организмов – беспозвоночных и некоторых видов растений (в основном составляющих планктон).

Установленная связь между содержанием органических соединений и органическим веществом значительной степени конденсации и газовым, гидрохимическим режимами в условиях современного бассейна имеет большое значение для изучения генезиса и диагенеза осадочных пород. Так, исследования процессов седиментации в Черном море Н.М. Страхов [235, 236] предлагает использовать как модель для представлений о многообразии и сложности геохимических процессов, протекавших в прошлом, например, для объяснения причин чередования слоев отложений в разрезе мезозоя Западно-Сибирской низменности. Он приводит среднеарифметические данные о содержании органического вещества в разных горизонтах голоценовых отложений котловины Черного моря (для современного, древнечерноморского и новоэвксинского горизонтов) и дает соответствующие геохимические заключения о геологической истории этих отложений. Исследование органического вещества в осадках современных морей различных фациальных зон дает большой материал для геохимических заключений о возможных процессах нефтеобразования, об условиях седиментации и диагенеза осадков в геологической истории Земли [587].

В современных бассейнах часто встречаются осадки, богатые карбонатным материалом (типа ракушечников), в основном в районах шельфов, которые содержат органическое вещество только в составе раковин, так как в результате хорошей аэрации органическое вещество остатков организмов, не защищенное скелетными образованиями, быстро разрушается аэробными бактериями до полной минерализации.

Э.С. Тримонис [246] на основании изучения современных осадков Черного моря выделил следующие основные минеральные и генетические типы карбонатного материала в этом бассейне. В самой прибрежной полосе, где наиболее хорошо развиты моллюски Venus gallina, Cardium, Mytilaster lineatus и др., преобладающим карбонатным материалом является биогенный арагонит (до глубин 27–28 *м*). Непосредственно за ней, на площади развития мидиевого и фазеолинового илов главную роль играет биогенный кальцит. В юго-восточной части моря, где карбонатность современных осадков низкая (до 10% $CaCO_3$), преобладает терригенный кальцит над биогенным. На остальной части моря основным карбонатным минералом является низкомагнезиальный кальцит кокколитового происхождения. Как известно, кокколитофориды, принадлежащие к числу планктонных организмов, имеют скелеты, состоящие из кальцита [173]. Таким образом, Э.С. Тримонис показывает, что в осадках Черного моря преобладают биогенные карбонаты, при этом на шельфе – ракушечные, в глубоководной области моря – кокколитовые. На втором месте в общем процессе карбонатонакопления находятся терригенные карбонаты, хемогенные (диагенетические) карбонаты существенного значения не имеют.

Огромная роль скелетов организмов в образовании современных осадков, а следовательно, и в осадочных образованиях разного геологического возраста заставляет обратить внимание на изучение остатков скелетов организмов и их поведение в процессе диагенеза и катагенеза осадочных отложений. Кроме того, хорошие условия консервации органического вещества в скелетных остатках организмов дают возможность рассматривать раковины и другие скелетные образования как хорошую природную модель, которую можно использовать при изучении преобразования органического вещества в течение геологического времени.

Глава IV

ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СКЕЛЕТНЫХ ТКАНЕЙ ИСКОПАЕМЫХ ОРГАНИЗМОВ

Процессы консервации и дальнейшего превращения органического вещества остатков растительных и животных организмов в осадочных отложениях очень сложны и зависят от многих факторов. Одним из наиболее перспективных направлений в области изучения поведения природных органических соединений в геологических процессах является изучение органического вещества скелетных и других минеральных остатков организмов в течение геологического времени (раковин беспозвоночных, костей позвоночных, минеральных остатков и продуктов жизнедеятельности древних растений, микроорганизмов растительного и животного происхождения, бактерий). Плотное расположение кристаллов карбоната кальция в раковинах препятствует проникновению воды и кислорода в слои органической матрицы скелетных образований, что обеспечивает долгую сохранность органического вещества, расположенного между кристаллами арагонита и кальцита в раковинах беспозвоночных. Этим же объясняется относительно долгая сохранность органического вещества в костных остатках ископаемых позвоночных, в минеральных (часто кремнистых) остатках продуктов жизнедеятельности микроорганизмов и растений прежних геологических эпох. В то же время минеральные остатки ископаемых организмов находятся в захороненном состоянии в осадочных породах и испытывают те же изменения температуры и давления, влияние физико-химических воздействий, которые испытывают вмещающие их осадочные породы в течение геологического времени. Исследование органического вещества скелетных остатков разного геологического возраста и разных условий захоронения в различных осадочных породах может дать некоторый материал для представлений о геохимической истории вмещающей породы, а также для представлений о положении того или иного организма в эволюционном ряду. Несмотря на довольно значительное количество исследований органического вещества ископаемых организмов, проведенных за последние годы, почти неизвестными оставались условия сохранности и пути превращения органического вещества скелетных остатков организмов в течение геологического времени.

После отмирания организмов все ткани их подвергаются минерализации под действием природных процессов химического окисления, при активном участии микроорганизмов. В обычных условиях мягкие ткани организмов разрушаются полностью, скелетные остатки разрушаются медленнее. Нередко в осадочных породах обнаруживают остатки внешних и внутренних скелетов организмов, сохранивших свою первоначальную форму. Такие скелетные остатки давно используются палеонтологами для изучения древних организмов, геологами – для уста-

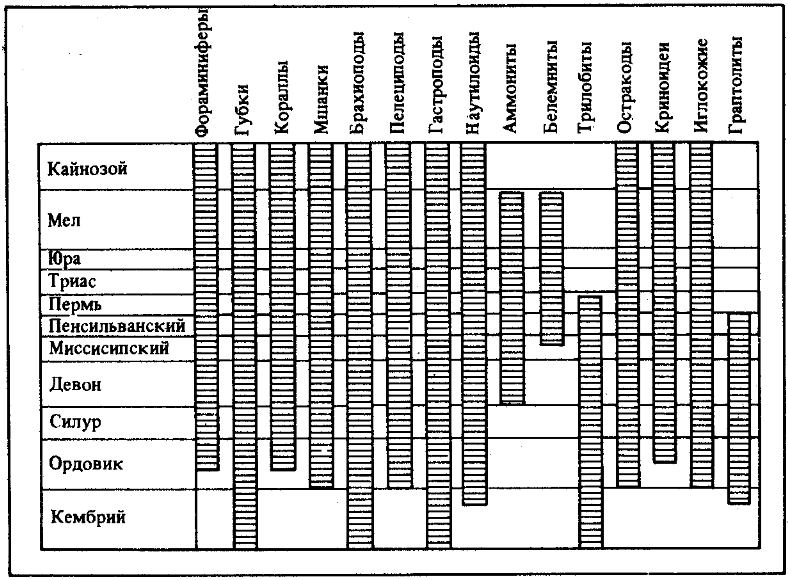

Фораминиферы
Губки
Кораллы
Мшанки
Брахиоподы
Пелециподы
Гастроподы
Наутилоиды
Аммониты
Белемниты
Трилобиты
Остракоды
Криноидеи
Иглокожие
Граптолиты
Кайнозой
Мел
Юра
Триас
Пермь
Пенсильванский
Миссисипский
Девон
Силур
Ордовик
Кембрий

Рис. 7

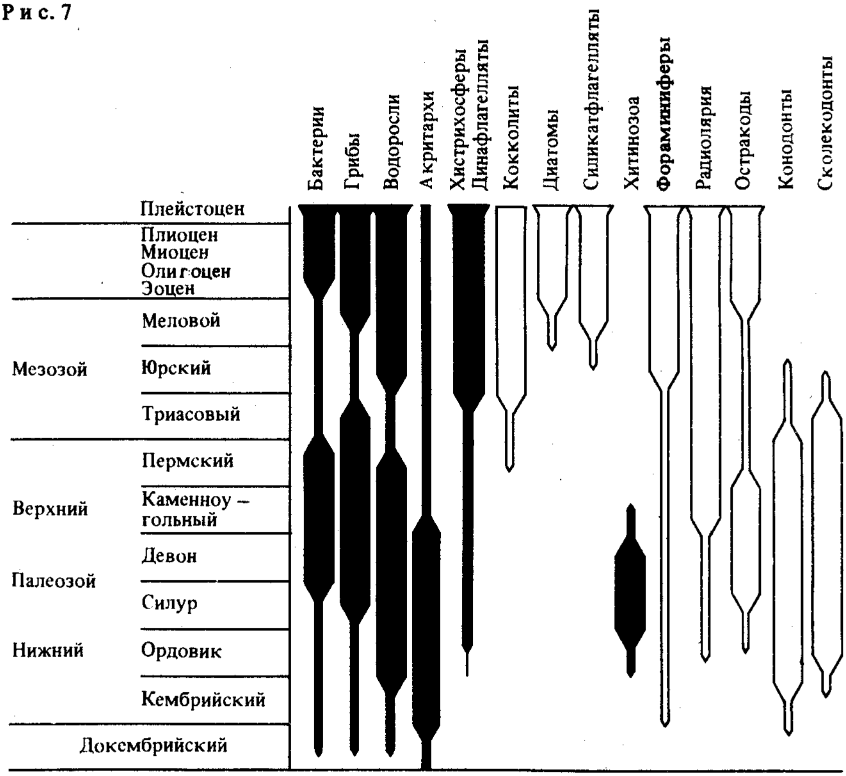

Бактерии
Грибы
Водоросли
Акритархи
Хистрихосферы Динафлагелляты
Кокколиты
Диатомы
Силикатфлагелляты
Хитинозоа
Фораминиферы
Радиолярия
Остракоды
Конодонты
Сколекодонты
Плейстоцен
Плиоцен
Миоцен
Олигоцен
Эоцен
Меловой
Мезозой
Юрский
Триасовый
Пермский
Верхний
Каменноу – гольный
Девон
Палеозой
Силур
Нижний
Ордовик
Кембрийский
Докембрийский

Рис. 8

новления геологического возраста осадочных пород, для стратиграфических заключений. Существование некоторых организмов связано с определенным геологическим периодом существования нашей планеты. Так, наличие граптолитов было наиболее характерно для ордовика и силура, аммонитов – для девона, белемнитов – для юры и мела, накопление кораллов и гастропод – для третичного периода. На рис. 7 представлена схема распространения характерных породообразующих беспозвоночных животных в разные геологические периоды [439].

Распространение организмов, содержащих скелетные ткани или химически устойчивую, чаще всего минеральную оболочку, характерно для разных геологических эпох, включая архей. В осадочных породах разного геологического возраста были найдены не только скелетные остатки ископаемых животных, но также пыльца, споры, остатки растений, бактерий и др. Результаты обнаружения ископаемых спор, пыльцы водорослей, бактерий в осадочных породах разного геологического возраста были представлены Муром [472] в виде схемы (рис. 8).

Интерес к изучению ископаемых скелетных остатков организмов в значительной мере возрос также в связи с тем, что в них часто обнаруживается повышенная концентрация элементов, значительно превышающая кларковые количества в осадочных породах. К таким элементам относятся Be, Zn, Cu, Se, Sn, Ca, As, Mo, Sb, Ag, Rb, Hg, Br и др. По мнению А.М. Блоха и А.В. Коченова [20], концентрация большинства элементов происходит после гибели организмов и превращения их в ископаемое состояние. В диагенетическую стадию преобразования костного материала накапливаются редкие земли, скандий и ряд других элементов. При эпигенезе в костях возможно накопление меди, свинца, серебра и др. Биогенное, прижизненное накопление в костях возможно для цинка, меди, свинца, стронция.

Химический состав скелетных тканей организмов, принадлежащих к разным классам, различен. Так, по данным А.П. Виноградова [40], хитиновый тип скелетных образований был характерен для более древних беспозвоночных, например для граптолитов. А.П. Виноградов отмечает своеобразие состава организмов в филогенетическом ряду на примере состава опорных скелетов организмов разных видов, родов, семейств. Так, кремниевые скелеты на основе $SiO_2 \cdot H_2O$ встречаются очень рано в эволюционном ряду растений, а некоторые современные растения – диатомовые водоросли, хвощи, однодольные злаки, осоки и другие сохранили их до настоящего времени. Кремниевые скелеты сохранились у некоторых низших животных – у современных фораминифер, солнечников, у кремнистых губок со спикулами, у отдельных

Р и с. 7. Распространение характерных породообразующих беспозвоночных в разные геологические периоды [439]

Р и с. 8. Распространение ископаемых организмов и их остатков в осадочных породах разного геологического возраста [472]

1 – достоверные данные; *2* – мало данных

представителей более высокоорганизованных групп, например у моллюсков рода Oncidium. Известковый скелет ($CaCO_3$ с примесью $MgCO_3$) характерен для многих сине-зеленых водорослей, а также для беспозвоночных животных – кораллов, моллюсков, мшанок, губок, членистоногих, иглокожих [40].

Зарождались животные, имеющие скелеты, состоящие из фосфата кальция. А.П. Виноградов отмечает две основные линии развития скелетов с фосфатом кальция: 1) образование скелетов фосфата кальция с хитином (черви, насекомые, раки); 2) образование скелетов фосфатов с белком, что характерно для всех высших животных, в том числе млекопитающих [40, 41]. Пути образования скелетных тканей, характерных для разных классов современных организмов, почти не изучены, за исключением образования скелета человека. В последние годы несколько работ появилось в области изучения образования раковин моллюсков. Известно, что в образовании наружных и внутренних скелетов активное участие принимают органические, главным образом белковые соединения. В скелетных тканях всех организмов непременным составным компонентом являются белки и в небольших количествах полисахариды. Содержание их невелико и колеблется в зависимости от положения данного организма в эволюционном ряду. Органическое вещество скелетных тканей достаточно специфично для разных классов организмов, а расположение его среди кристаллов минеральных тканей в скелетах обеспечивает достаточно хорошие условия для консервации органического вещества в течение геологического времени. Обнаружение этих органических соединений в ископаемых остатках организмов растительного или животного происхождения имеет большое значение для эволюционной биохимии, для представлений о возможных путях превращения органического вещества в течение геологического времени.

В настоящее время уже имеются некоторые данные о составе органического вещества скелетных тканей отдельных современных, а также ископаемых организмов. Наибольшее число исследований посвящено составу органического вещества раковин моллюсков.

ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РАКОВИН СОВРЕМЕННЫХ И ИСКОПАЕМЫХ МОЛЛЮСКОВ

Особого внимания заслуживают исследования, посвященные изучению органического вещества раковин современных и ископаемых моллюсков. Этот тип беспозвоночных имеет огромное число современных видов (около 100 000). Он также широко был представлен в прежние геологические эпохи. Раковины моллюсков часто составляют значительную часть осадочных образований. Моллюски обитают в морской, пресной воде и на суше. Все современные классы моллюсков существовали уже в кембрии и морфологически мало изменились. Наиболее древними считают класс хитонов; видимо, от общего предка произошли классы двустворчатых и брюхоногих моллюсков. Наиболее высокоорганизованными являются головоногие, которые значительно отлича-

ются морфологически и функционально от других представителей типа моллюсков [36]. Моллюски представляют огромный интерес для изучения эволюционных процессов, так как среди них в настоящее время существуют представители всех вариантов развивавшегося на Земле этого типа организмов [144]. Недавно в большом обзоре были представлены основные сведения об органическом веществе раковин современных и ископаемых моллюсков [95].

Прежде чем перейти к изложению материала об органическом веществе раковин моллюсков, целесообразно изложить основные положения, которые известны об органическом веществе раковин современных организмов, так как мы не имеем полного обзора мировой литературы по этому вопросу. Изучение органического вещества раковин современных организмов представляет интерес для геохимиков и биогеохимиков с двух позиций.

1. Знание состав и свойств органической матрицы раковин современных организмов дает возможность понять сложный процесс кальцификации в живых организмах. При этом большой интерес представляют условия перехода арагонита в кальцит и условия сохранности арагонита и кальцита в породообразующих организмах.

2. Знание состава органического вещества раковин современных организмов позволяет подойти к выяснению состава и свойств органического вещества раковин ископаемых организмов, к представлению о путях его превращения в геологических условиях, что может дать дополнительный материал о геохимической истории вмещающих осадочных отложений.

Материалом для образования раковин обычно служит карбонат кальция в виде арагонита или кальцита, у некоторых организмов в раковинах есть как арагонит, так и кальцит [40]. Раковина увеличивается с возрастом животного. Раковины современных моллюсков обычно имеют 2–3 слоя. Первый наружный слой – периостракум (или кутикула) чаще всего некальцифицированный и состоит из органического вещества, покрывает раковину снаружи и часто с боков, имеет в своем составе пигменты, придающие окраску раковине. Второй слой призмовый (остракум); он расположен под периостракумом, состоит из призм $CaCO_3$, слой кристаллов упорядоченный. Третий слой внутренний, перламутровый слой (гипостракум), образованный тонкими известковыми листочками, обнаруживающими явление индифференции световых лучей, вследствие чего перламутр блестит и переливает разными оттенками красок. Он может состоять из красталлов арагонита (nacre или mother-pearl) или кальцита (calciostracum, по Florkin [347]). Перламутровый слой подстилается эпителием мантии, который выделяет материал для образования раковины. За счет этого эпителия в раковинах некоторых видов моллюсков, например в раковинах наутилуса, происходит образование жемчуга. Раковина нарастает по свободному краю; верхушка раковины (наиболее выпуклые ее точки лежат у спинного края) наиболее старая. Створки раковин двустворок связаны между собой неминерализованным лигаментом, состоящим из эластичного органического вещества. В моллюсках имеется архитектура

раковин различного типа. Но независимо от того, является ли раковина экзоскелетом или внутренним скелетом организма, и независимо от того, какую функцию она выполняет для данного организма (защита от влаги и в качестве брони, аппаратура для плаванья и др.), она всегда содержит органическую матрицу, при этом последняя нередко различна по своему составу в разных слоях раковины. Органическая матрица обнаруживается в результате разрушения структуры известковой части раковины при обработке соляной кислотой. Впервые такой органический остаток после декальцификации раковин был обнаружен Фреми [349] и был назван им конхиолином. Теперь известно, что конхиолин, или органическая матрица раковин, представляет собой смесь мукополисахаридов, характерных для каждого слоя раковин. Флоркэн [347] отличает призмовый конхиолин, конхиолин перламутрового слоя – накроин, содержащий белок накрин (характеризующийся высоким содержанием аланина и глицина), и конхиолин периостракума. Накрин, или конхин, – фракция конхиолина, сравнительно легко растворимая в воде, 0,2 н. HCl в щелочной среде боратного буфера pH=9,2. В некоторых случаях конхин составляет основную часть конхиолина (например, конхиолин пресноводных улиток Campeloma dicisum). Кроме конхина в состав конхиолина входит группа белков, называемая склероконхином. Склероконхин растворим в некоторых органических кислотах, щелочах, в водных растворах комплексных солей. Из склероконхина разных видов двустворчатых моллюсков было экстрагировано свыше 8 протеиновых фракций (экстракция 90%-ной HCOOH, 70%-ной CH_3COOH, 2 н. NH_4OH и др.). Содержание конхиолина в раковинах пресноводных моллюсков выше, чем у морских [463].

Соотношение слоев в раковинах у разных моллюсков различно. Так, у гастропод эпителиальный слой менее развит, а перламутровый слой часто отсутствует или очень слабо развит [568]. Обычно раковины моллюсков состоят из 96–97% $CaCO_3$, часто содержат следы фосфорно-кислого кальция. Строение слоев раковин пресноводных двустворчатых моллюсков подробно описано И.М. Колесниковым [129]. По данным Хейра и Эйбелсона, содержание белка в раковинах моллюсков различных таксономических групп колеблется в пределах 0,01–0,5% [383].

В лаборатории Флоркэна в течение ряда лет исследовали структуру конхиолина раковин при помощи электронного микроскопа [346, 348, 368]. Грегуар проводил исследования структуры раковин при помощи электронной микроскопии с 1950 г.; основные результаты опубликованы им в обзорной статье [368]. Как показали исследования Флоркэна, Грегуара и других, конхиолин перламутра современных раковин состоит из пористых мембран и сетчатых слоев, напоминающих кружево. Это строение органической матрицы раковин характерно для наутилоидов, гастропод, пелеципод. При помощи электронного микроскопа Флоркэн и Грегуар изучили структуру 3 классов моллюсков: наутилусов, гастропод и пелеципод. В моллюсках все слои и отдельные кристаллы раковин пронизаны органической матрицей, состоящей в основном из белков. По образному выражению Грегуара [368], много

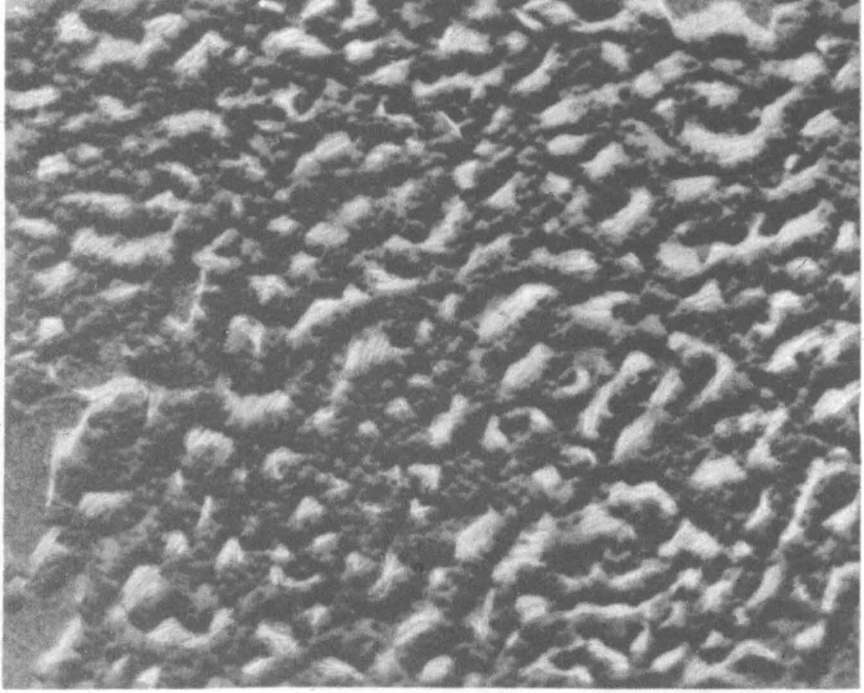


Рис. 9. Nautilus pompilius L. Современный конхиолин перламутрового слоя раковины после декальцирования [368]
Снято с палладием, увел. 42 000

лет посвятившего изучению структур раковин под электронным микроскопом, структура раковин может быть сравнима с кирпичной стеной, где кирпичами служат плоские кристаллы арагонита или кальцита, а известковым раствором – органическая матрица. Особенно характерно такое строение для перламутрового слоя раковины. На рис. 9 показана структура арагонитового слоя раковины Nautilus pompilius, снятая под электронным микроскопом. Всего им было изучено около 150 видов моллюсков. На основании этих исследований было установлено, что структура конхиолина является различной и в то же время характерной для каждого класса моллюсков. Особенно подробно было изучено строение органической матрицы раковин моллюсков, где в перламутровом слое образуется жемчуг.

Японский исследователь Ватабе [569] детально исследовал соотношение кристаллов и органической матрицы в раковинах 3 видов двустворчатых моллюсков – Pinctada martensii (устрица, образующая жемчуг), Elluptio complanatus (пресноводная мидия) и Crassostrea virginica (американская устрица). При помощи электронного микроскопа автор установил, что органическая матрица в раковине обволакивает отдельные кристаллы арагонита и кальцита, которые связаны

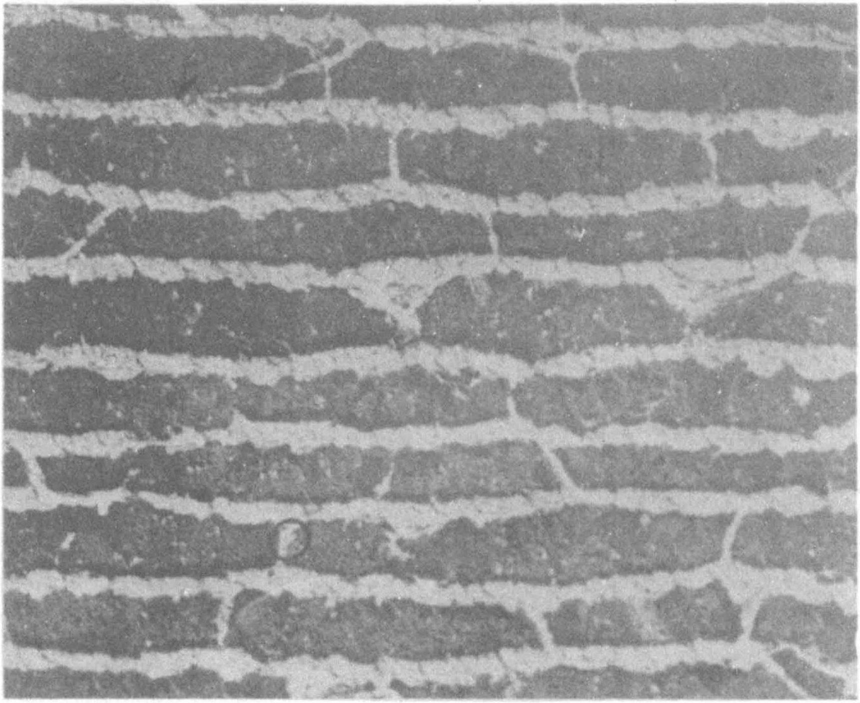


Рис. 10.

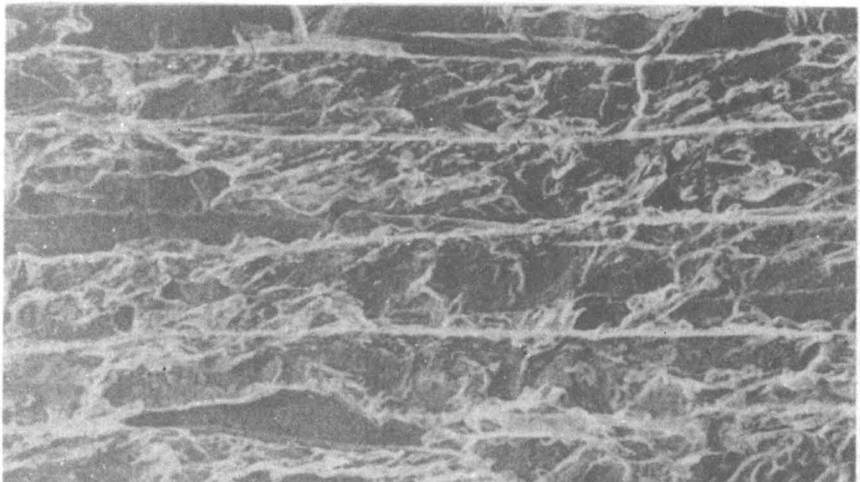


Рис. 11

между собой в виде определенно ориентированных блоков или пластин. В то же время органическая матрица присутствует также внутри кристаллов, обволакивая элементы, которые входят в состав кристаллов. Органическая матрица встречается также внутри кристаллов во всех слоях раковин: в перламутровом, кальцитовом, призматическом. В перламутровом слое была найдена органическая матрица в виде прослойки между отдельными слоями кристаллов. Автор измерил толщину фибрилл органической матрицы разных слоев раковин. Ватабе представляет, что основной структурой раковины являются отдельные слои кристаллов, чередующиеся с органической матрицей. Регуляция структуры раковины происходит посредством периодического отложения слоев органической матрицы между кристаллами карбоната кальция (рис. 10, 11).

Тейлор и Кеннеди [544] также исследовали расположение слоев в раковинах двустворчатого моллюска Pinctada margaritifera, вырабатывающего жемчуг. На рис. 12 представлены микрофотографии межпризматических стенок конхиолина внутренней поверхности призматического слоя раковины. Минеральные части раковины удалены при обработке HCl. Тейлор и Кеннеди пришли к заключению о том, что отложение карбоната кальция начинается от края раковины при активном участии полимеризованного белка периостракума, заполняющего также полость между раковиной и мантией. Белок периостракума передвигается к краю, где происходит рост кристаллов карбоната кальция, и регулирует их отложение. Таким образом, периостракум является субстратом для роста внешнего слоя раковины, кроме того, он поддерживает водный баланс живого организма. Авторы описывают процесс роста всех слоев раковин и дают литературу, посвященную исследованию раковин современных беспозвоночных в электронном микроскопе. По их представлениям, типы структур раковин связаны с генетическим кодом.

Наблюдаются значительные различия в составе аминокислот белков, находящихся в раковинах, в зависимости от положения организмов в филогенетическом ряду. Замечено, что состав мягких тканей тела разных представителей типа моллюсков почти одинаков. Белки раковин отличаются от белков мантии отсутствием аминокислот оксипролина и оксилизина, в то же время они содержат цистин, метионин и большие количества аспарагиновой кислоты [305, 309].

Рис. 10. Декальцированная органическая структура перламутрового слоя Pinctada martensii. Платиновый слой, увел. 16 400 [569]

До декальцирования кристаллы занимали каждую камеру (темное). Они окружены межпластинчатой (горизонтальные белые шнуры) и межкристаллической (вертикальные шнуры) органической матрицей, фибриллы ее составляют 100—200 Å в диаметре

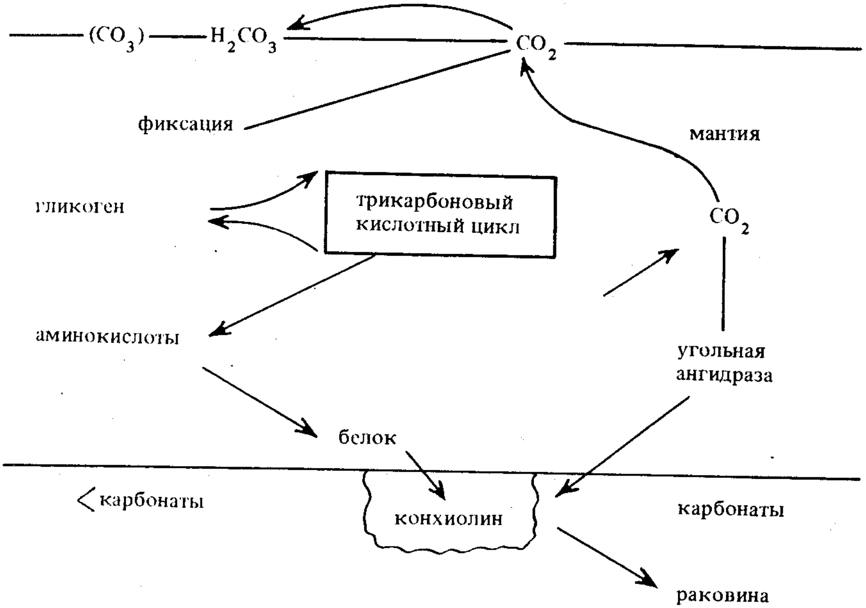
Рис. 11. Декальцированная часть кальциостракума раковины Crassostrea virginica. Платиновый слой, увел. 45 000 [569]. Межкристаллическая (горизонтальные и вертикальные шнуры) и внутрикристаллическая органическая матрица (беспорядочно расположенные косые и наклонные шнуры)

Р и с. 12. Конхиолин межкристаллических стенок и внутренней поверхности призматического слоя Pinctada margaritifera L.

Было высказано мнение о том, что минералогия и, возможно, ориентация кристаллов минеральной фазы, а следовательно, и морфология раковин зависит от свойства и состава органической матрицы [318]. В настоящее время уже имеются некоторые сведения о процессах кристаллизации раковин современных моллюсков. Эти исследования представляют большой интерес как для геохимических, так и для биологических заключений. В обзорной статье, опубликованной в 1960 г., Вильбур [578] описал историю изучения кальцификации раковин моллюсков и дал исчерпывающую для того времени литературу по этому вопросу. Он указал на большую роль мантии и роль обмена веществ, в том числе действие фермента угольной ангидразы в процессах кальцификации. Была установлена большая роль органических кислот, участвующих в трикарбоновом цикле, а также роль гликогена в переносе углекислоты. Вильбур предложил схему возможного образования CO_2, необходимого для образования карбонатов раковины, а также пути образования конхиолина.

В этой схеме автор попытался связать процесс образования раковин с обменом веществ живых моллюсков.

СХЕМА ПРОЦЕССА МИНЕРАЛИЗАЦИИ В МОЛЛЮСКАХ [578]



Ватабе и Вильбур [570] на основании экспериментальных данных показали влияние свойств органической матрицы на тип кристаллизации раковины моллюска. Вильбур и Ватабе [580] предполагают, что белки в ассоциации с мукополисахаридами обеспечивают образование органической основы, на которой формируется кальцифицированная структура моллюсков.

На примере исследования органической матрицы съедобного моллюска Ellipto complanatus и моллюска Arina ripida, а также органической матрицы, выделенной из перламутрового слоя японских жемчужных раковин Pinctada martensii, им удалось показать участие органической матрицы в образовании арагонита. Они выделили органическую матрицу из всех раковин при помощи декальцирования этилендиаминтетрауксусной кислотой. Раковины всех вышеперечисленных моллюсков состояли только из арагонита. Выделенная органическая матрица помещалась между мантией и раковиной живого моллюска Crassostrea virginica, раковина которого состояла только из кальцита. Через 24 часа была изолирована органическая матрица из раковины и исследована в поляризационном микроскопе. В белковой матрице были обнаружены кристаллы арагонита. На основании этих исследований авторы пришли к выводу, что белковая матрица характеризуется специфичностью и служит основным фактором образования кристаллического типа раковины моллюсков. Однако эти опыты еще не привели к объяснению процессов образования арагонита и кальцита в раковинах моллюсков. В то же время они показали, что в условиях живого организма возможен сравнительно быстрый переход арагонита

в кальцит под действием органической матрицы и присутствующих в ней ферментов, например угольной ангидразы.

В настоящее время имеется несколько работ, посвященных исследованию различных фракций органической матрицы, выделенной из раковин разных моллюсков [318, 474, 539]. Большое значение имеет также процесс образования специфической органической матрицы. Вильбур [579], а затем Хейр и Эйбелсон [384] установили, что в живых моллюсках между мантией и внутренней поверхностью раковины имеется тонкий слой особой жидкости, которая является секреторным выделением мантии и содержит растворимые полимеры, в основном – растворимый белок. Из этого слоя происходит осаждение и образование нерастворимой органической матрицы, пронизывающей все слои раковины. Растворимый белок этого промежуточного слоя отличается от нерастворимой органической матрицы раковин высоким содержанием гистидина (около 25% от общего количества аминокислот). Возможно, что образование специфической органической матрицы раковин беспозвоночных связано с деятельностью нуклеиновых кислот. На основании строения белков и порядка аминокислот в полипептидной цепи органической матрицы Паулинг и Цукеркандль [484] считают возможным обнаружить эволюционные изменения, что может дать ценные сведения для палеобиохимии. При помощи электронной микроскопии удалось изучить рост перламутрового слоя некоторых видов моллюсков. Была замечена особая функция лигамента, соединяющего створки раковины, в образовании арагонита. По мнению Бевеландера и Накахары, в раковинах двустворчатых моллюсков первой ступенью прекращения формирования, отложения кристаллов является полимеризация определенной фракции тонкого слоя эпителия, который регулирует рост, образование кристаллов и действие органической матрицы [291, 292].

Матвей [474] предложил схему образования перламутрового слоя раковин молллюсков и установил различие в его формировании для раковин цефалопод, гастропод и двустворчатых. Была также предложена схема эволюции структуры раковин брахиопод. Подробный критический обзор гипотез, объясняющих пути образования раковины и отдельных ее слоев в моллюсках, был опубликован недавно И.С. Барсковым [12]. Заслуживают внимания две гипотезы, предложенные для объяснения образования кристаллической фазы в скелете моллюсков за счет органической матрицы. По первой гипотезе происходит рост кристаллов карбоната кальция на свободной поверхности конхиолиновых мембран в зависимости от наличия в последних активных участков (гипотеза "templata"). На основании второй гипотезы рост кристаллов происходит в результате заполнения полых ячеек, находящихся в сформированных органических слоях. Однако последние работы Эрбена и Ватабе [337] показали преимущество первой гипотезы. При помощи трансмиссионного и скандирующего электронных микроскопов Эрбен и Ватабе обнаружили полые пространства между двумя структурами перламутрового слоя раковин. Они показали, что первоначальный рост кристаллов происходит не путем заполнения полых

пространств, а на границе с призматическим слоем и растущие кристаллы имеют свою собственную органическую оболочку.

Наблюдаемое большое разнообразие в структуре строения раковин моллюсков, относящихся к разным классам, особенно в структуре двустворчатых моллюсков, дали основание Тейлору [543] предложить схему возможной эволюции слоев двустворчатых раковин моллюсков. Было установлено, что химический состав органической матрицы раковин моллюсков, принадлежащих к разным классам и даже к видам, различен. Васковиак [568] исследовал более 400 видов современных моллюсков. Он показал, что в среднем белок конхиолина содержит 16,6% N, 51,1% C, 6,6% H, 0,75% S. Однако в зависимости от классов моллюсков и экологических условий состав белков может несколько различаться. Молодые и эмбриональные моллюски содержат очень мало $CaCO_3$ по сравнению со старыми. При гидролизе органической матрицы раковины моллюсков им было обнаружено 17 аминокислот. В зависимости от количества белка в раковинах, характерного для данного вида моллюсков, содержание аминокислот в гидролизате варьирует.

Установлено, что свойства и состав белков, входящих в состав органической матрицы раковин, различны в зависимости от положения организма в филогенетическом ряду, в то же время состав белков мягких тканей тела разных представителей типа моллюсков почти одинаков. Основное различие белков мантии от белков раковин всех классов моллюсков заключается в том, что они содержат аминокислоты оксипролин и оксилизин и не содержат цистина и метионина [77, 319]. Дегенес и соавторы [319] определили содержание отдельных аминокислот в раковинах 5 видов моллюсков (табл. 12). Несмотря на различие в количественном соотношении аминокислот, для всех белков раковин характерно высокое содержание глицина, аланина, серина, часто глутаминовой кислоты. Расчет количества аминокислот, выраженный в средних числах остатков каждой аминокислоты к 1000 остатков всех аминокислот (с учетом молекулярного веса белка) был предложен Гроссом [370]. В настоящее время многие исследователи пользуются таким способом расчета количества аминокислот, так как при его помощи можно более отчетливо выразить соотношение количества отдельных аминокислот в исследуемом белке. Особое внимание японских исследователей было уделено изучению раковин моллюсков, вырабатывающих жемчуг. Танака и соавторы [538, 539] исследовали органическое вещество перламутра жемчуга и перламутрового и призматического слоев, выделенных из раковины Pinctada martensii. Ими впервые были выделены из раковин этого моллюска 4 фракции конхиолина, отличающиеся друг от друга по растворимости, а также определен состав аминокислот конхиолинов, выделенных из разных слоев раковины.

Оказалось, что существуют также различия в количественном соотношении отдельных аминокислот белков одного и того же слоя раковин (например, перламутрового) в зависимости от принадлежности моллюска к тому или другому классу [383]. Было также установлено

Содержание аминокислот в современных

Вид моллюска	Аминокислоты (на 1000 остатков аминокислот)						
	аспарагиновая кислота	треонин	серин	глутаминовая кислота	пролин	глицин	аланин
Argonauta hians	125	66	167	70	19	191	32
Loligo	74	40	52	44	151	131	158
Nautilus pompilius	83	14	110	49	8	338	231
Sepia	116	43	98	73	107	120	106
Spirula spirula	130	57	144	171	71	103	66

Таблица 12 (окончание)

Вид моллюска	Аминокислоты (на 1000 остатков аминокислот)		Глюкозамин, мкг/г	Галактозамин, мкг/г	Белок аминосахар
	оксипролин	общее количество аминокислот (мкг/г)			
Argonauta hians	0,0	37,261	80	265	108
Loligo	0,0	482,676	--	3	2
Nautilus pompilius	0,0	20,314	664	24	30
Sepia	0,0	10,546		57	2
Spirula spirula	0,0	16,601	10,046	12	2

различие в аминокислотном составе белков перламутрового и призматического слоев раковины одного и того же организма [271, 297].

В табл. 13 на примере исследования раковин двух современных моллюсков Arina nigra и Pinna nobilis отчетливо видно различие в количественном соотношении аминокислот в перламутровом и призматическом слоях одного и того же моллюска. Высокое содержание глицина, аланина, серина и аспарагиновой кислоты характерно для конхиолина перламутрового слоя раковин всех моллюсков. Конхиолин призмового слоя отличается от конхиолина перламутрового слоя более низким содержанием аланина и серина.

В настоящее время известно, что аминокислотный состав белков кальцита отличается от состава аминокислот белков, находящихся в арагоните. Впервые это различие в составе аминокислот было установлено в 1951 г. [502]. Затем различие в составе аминокислот арагонита и кальцита было показано Эйбелсоном [268]. В кальците установлено

Таблица 12

раковинах моллюсков [319]

Аминокислоты (на 1000 остатков аминокислот)										
цистин	валин	метионин	изолейцин	лейцин	тирозин	фенилаланин	оксилизин	лизин	гистидин	аргинин
76	46	5	50	14	29	39	3	39	11	19
0,2	65	10	24	19	66	26	16	55	8	8
9	16	4	15	25	12	54	0,4	2	0,4	28
28	40	10	20	51	60	21	0,0	38	49	22
31	39	10	25	43	25	27	12	31	4	65

5олее высокое содержание аспарагиновой кислоты, серина и глицина, чем в арагоните. В то же время арагонит содержит больше лейцина и пролина. В результате сравнительного исследования состава аминокислот в арагонитовом и кальцитовом слоях Вада пришел к заключению, что конхиолин обоих слоев представляет собой хондроитин-сульфат-протеиновый комплекс или представляет собой комплекс мукопротеинов, связанных с сульфатными группами кристаллов раковины. Наличие сульфатполисахаридов в органической матрице раковины устрицы было показано Симкиссом [519]. Было также установлено некоторое различие в составе белковой матрицы, выделенной из арагонита и кальцита съедобных моллюсков Mytilus californianus [378]. При этом показано, что в белке из кальцита содержится больше кислых и меньше основных аминокислот, чем в белке, выделенном из арагонита.

Более подробно изучена органическая матрица раковины каракатицы (Sepia). Раковина каракатицы состоит из арагонита. Сепия или каракатица относится к классу Cephalopoda, к подклассу внутреннераковинных Endocochia. К этому подклассу относятся также осьминоги, кальмары, спирула, из ископаемых – белемниты. Раковина у этих организмов находится внутри тела, мантия прикреплена к внешней стороне раковины. Внешний вид сепии – каракатицы (Sepia) приведен на рис. 13. Современные каракатицы (сепии) и спирулы являются представителями отряда Sepia Naef. Положение раковины в теле сепии схематически представлено на рис. 14.

В монографии Д.П. Найдина [174] представлен материал по строению раковины современных сепий. Раковина сепии представляет собой пористую, овальную пластину, состоящую из 4 основных частей: щита, шипа, или ростра, и фармакона – вздутия и вилки (рис. 15 и 16). Сверху пористый слой раковины покрыт тонким роговым слоем. По краям раковины имеется роговой слой (край щита, см. рис. 16).

Состав аминокислот конхиолина перламутрового и призматического

Аминокислоты	Arina (Pinna) nigra				
	перламутр		призмовый слой		
	мкг/г	N, %	молекулярная фракция	мкг/г	N, %
Лизин	247	1,9	1,8	145	0,7
Гистидин	Сл.	–	–	70	0,3
Аргинин	658	4,2	4,1	252	1,1
Аспарагиновая кислота	1535	12,8	12,6	1750	9,6
Треонин	153	1,4	1,4	173	1,1
Серин	920	9,7	9,5	530	3,7
Глутаминовая кислота	556	4,2	4,1	330	1,6
Пролин	239	2,3	2,3	314	2,0
Глицин	1320	19,5	19,2	4390	42,2
Аланин	2514	31,4	30,8	530	4,3
Изолейцин	309	2,6	2,6	334	1,8
Валин	266	2,5	2,5	930	5,8
Лейцин	503	4,3	4,2	1220	6,8
Тирозин	279	1,7	1,7	2130	8,6
Фенилаланин	442	3,0	2,9	472	2,1
		101,5	99,7		91,9
Аминный азот	1260	–	–	1930	–
Аммиак	151	9,9	–	70	3,0

Роговой слой является, вероятно, периостракумом. В отдельных частях раковины каракатицы содержание азота различно (табл. 14).

Была исследована также органическая матрица другого вида каракатицы – Sepia pharaonis, найденной в Андаманском море (табл. 15). В гидролизатах органической матрицы, выделенной из перистого и рогового слоев раковины Sepia pharaonis, было обнаружено 15 аминокислот, кроме того, на хроматограммах было установлено наличие цистина и глюкозамина [103]. Сравнительные данные о содержании аминокислот в слоях раковины каракатицы представлены в табл. 16. Некоторое различие в количественных соотношениях аминокислот, видимо, связано с видовыми различиями исследованных раковин Sepia pharaonis и Sepia esculenta. Многие исследователи отмечают хорошо выраженное видовое различие в составе аминокислот органической матрицы раковин моллюсков. Характерно, что состав аминокислот рогового слоя раковины несколько отличается от состава аминокислот периостракума других видов моллюсков высоким содержанием серина и аспарагиновой кислоты. Возможно, что в роговом слое образуются комплексы конхиолина с мукополисахаридами. Такой комплекс тер-

Таблица 13

слоев раковин современных моллюсков [297]

	Pinna nobilis					
	перламутр			призмовый слой		
молекулярная фракция	мкг/г	N, %	молекулярная фракция	мкг/г	N, %	молекулярная фракция
0,8	176	1,6	2,3	110	0,5	0,6
0,4	Сл.	–	–	89	0,4	0,5
1,1	390	3,0	4,3	365	1,5	1,7
10,4	948	9,6	13,5	3920	20,5	23,3
1,1	111	1,3	1,8	231	1,4	1,5
4,0	499	6,4	9,0	617	4,1	4,6
1,8	320	2,9	4,1	348	1,6	1,9
2,2	118	1,4	2,0	316	1,9	2,2
46,2	829	14,9	21,0	3500	32,5	36,9
4,7	1353	80,5	28,9	640	5,0	5,7
2,0	177	1,8	2,6	558	3,0	3,4
6,3	145	1,7	2,4	833	4,9	5,6
7,4	262	2,7	3,8	740	3,9	4,5
9,3	177	1,3	1,9	1200	4,6	5,3
2,3	208	1,7	2,4	508	2,1	2,4
–		–	–		–	–
100,0		70,8	100,0		87,9	100,0
–	1036	–	–	2020	–	–
–	134	10,6	–	90	3,7	–

модинамически и электростатически может быть связан с процессами образования карбоната кальция в раковине [564–566].

Различие в аминокислотном составе различных слоев раковин современных двустворчатых моллюсков было установлено ранее японским исследователем Акиямой [275], который связывает эти различия со структурой раковины, специфичностью ее строения. Дегенс и др. [319] определили состав аминокислот в раковинах 5 видов моллюсков класса Cephalopoda и показали большую видовую специфичность белков раковин.

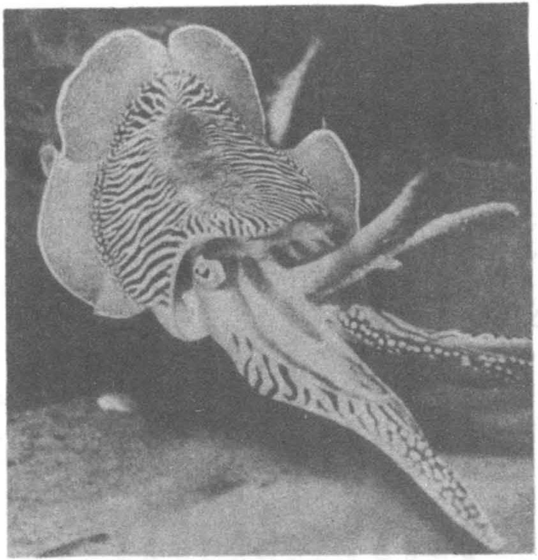
Было определено содержание углеводов и аминосахаров в органической матрице, выделенной из слоев раковины Sepia pharaonis (см. стр. 76). В роговом слое из другого вида сепии – Sepia officinalis (Атлантический океан) было обнаружено 13% углеводов. Таким образом, роговой слой отличается от пористого слоя повышенным содержанием углеводов и глюкозамина, однако его количество по отношению ко всему весу раковины значительно меньше (2,75%). Характерно высокое содержание глюкозамина в гидролизатах обоих слоев сепии Sepia pharaonis, что дает основание сделать предположение о присутствии хитина в органической матрице. При помощи хроматографии на бумаге

Р и с. 13. Внешний вид каракатицы Sepia pharaonis

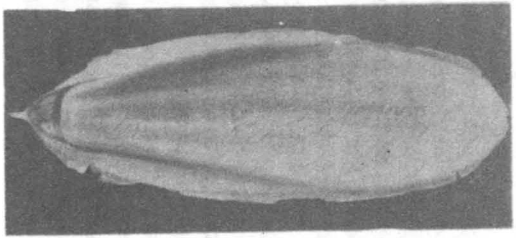
Р и с. 14. Положение раковины в теле сепии (каракатицы) [174]
1 – раковина; *2* – кожный слой; *3* – глаза; *4* – щупальца

Р и с. 15. Внешний вид раковины Sepia pharaonis

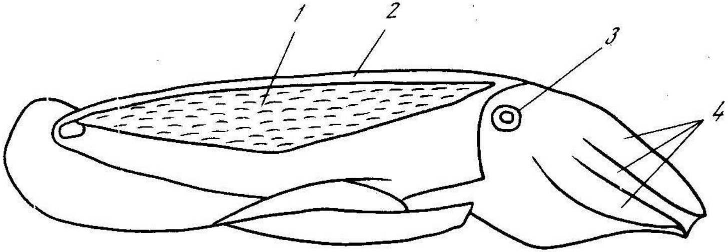
Р и с. 16. Схема раковины сепии (вид сверху)
1 – щит; *2* – вздутие; *3* – край щита (роговой слой)



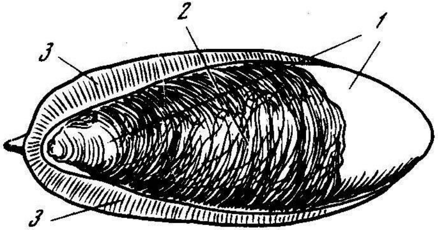
Р и с. 13



Р и с. 15



Р и с. 14

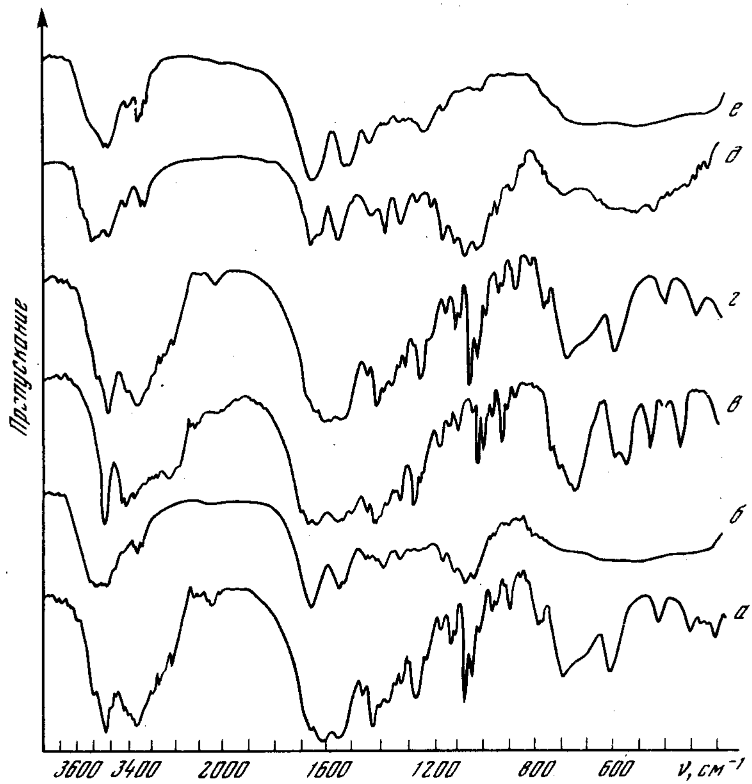


Р и с. 16

были обнаружены глюкозамин, галактозамин и 3 неидентифицированные аминосахара, которые на основании литературных данных [304] могут соответствовать по положению на хроматограммах D-фруктозамину, D-маннозамину и D-ксилозамину. В роговом и пористом слоях находятся одни и те же аминосахара, что указывает на присутствие одних и тех же мукополисахаридов в составе органической матрицы обоих слоев и, вероятно, на присутствие хитина.

Недавно Гилес и Агнихортри [355] выделили хитин из клювевидного отростка Sepia officinalis, который расположен около ротовой полости животного ("клюв попугая"). Хотя этот отросток не связан с раковиной, все же обнаружение хитина в сепии дает возможность судить о способности организма вырабатывать хитин и о присутствии хитина в раковине животного. При исследовании органической матрицы раковины Sepia officinalis и кальмара Стегеман [527] выделил препарат, составляющий 2% от количества белка, ИК-спектр которого был идентичен хитину.

Наличие хитина в органической матрице раковины Sepia pharaonis было подтверждено исследованиями при помощи ИК-спектроскопии [103]. ИК-спектры органической матрицы рогового и пористого слоев раковины исследованной сепии показаны на рис. 17. При сравнении спектров органической фракции из рогового слоя (*а*) и пористого слоя сепии (*б*) со спектрами дипептидов DL-глицил-глицина (*в*) и DL-аланил-DL-серина (*г*) можно сделать вывод, что ИК-спектры поглощения конхиолина рогового слоя имеют большое сходство с ИК-спектрами поглощения этих дипептидов. Обнаружено, что ИК-спектры поглощения этих соединений совпадают по набору частот в области 4000–7000 $см^{-1}$, но в некоторых случаях имеют различную интенсивность. Это различие можно объяснить повышенным содержанием глицина, аланина и серина в препаратах конхиолина из рогового слоя и относительно меньшим содержанием в них аспарагиновой кислоты (по сравнению с органическим препаратом из пористого слоя). В препарате, выделенном из пористого слоя, более ярко проявляется присутствие хитина, так как спектр препарата из пористого слоя включает все полосы, характерные для хитина (см. рис. 17, *б, д*). ИК-спектры конхиолинов из рогового и пористого слоев значительно отличаются от ИК-спектра коллагена соединительной ткани быка (см. рис. 17, *а, б, г, д,*). Остается неясным, почему ИК-спектр конхиолина не отражает высокое содержание аспарагиновой кислоты, в то же время по данным аминокислотного состава в конхиолине, выделенном из раковины сепии, содержится значительное количество аспарагиновой кислоты. Можно предположить, что в органической матрице сепии, особенно из пористого слоя (призматического) мукополисахариды прочно связываются с аспарагиновой кислотой и некоторыми другими аминокислотами, в результате чего характерные частоты этих аминокислот не проявляются и не обнаруживаются в ИК-области спектра. Присутствие хитина в органической матрице раковин обнаружено также другими исследователями. Недавно было показано наличие хитина в накроине (фракции конхиолина) некоторых раковин – Nautilus, Nucula, Pincta-



Р и с. 17. ИК-спектры поглощения

а – органическая матрица рогового слоя сепии; *б* – органическая матрица пористого слоя сепии; *в* – DL – глицил–глицин; *г* – (DL-аланил-DL-серин); *д* – хитин; *е* – эластин быка

da, Pteria, Mytilus, в которых количество хитина составляет от 0,5 до 6 % на сухой вес накроина [357]. Эти исследования дают основание рассматривать накроин как мукополисахарид. Возможно, что в более примитивных организмах кальцификация развита слабее и хитин придает прочность структуре опорных тканей. С развитием процессов кальцификации количество хитина в скелетных тканях снижалось.

А.П. Виноградов [40] высказал мнение о том, что наиболее древние ископаемые организмы (например, граптолиты) имели в основном хитиновый скелет. Хитин широко распространен в животном мире, в растениях, микроорганизмах [69, 87, 423]. Хитин – нерастворимый полимер и в связи с этим малодоступен разрушению микроорганизмами и воздействию внешней среды. Хакман [373, 374] много лет посвятил изучению хитина как основной отличительной части кутикулы насекомых и ракообразных. Он пришел к заключению, что в скелетных тканях белок связан с хитином ковалентными связями, при этом образуются комплексы – гликопротейны. По его мнению, белок

Таблица 14

Содержание азота (в % на сухой вес раковины) в разных частях раковины Sepia officinalis [103]

Часть раковины	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	Обр. 4
Вздутие	0,7	0,92	0,94	0,82
Щит	0,42	0,62	0,23	0,42
Край щита	6,0	6,0	7,3	6,43

Таблица 15

Характеристика препаратов органической матрицы, выделенной из раковины Sepia pharaonis [103]

Слой	Выход на сухой вес		Элементарный состав					
	раковины	слоя	C	H	N	O*	C/N	зола
Пористый слой	5,6	6,6	46,57	6,08	9,70	37,78	4,80	0,0
Роговой слой	[illegible],75	16,7	46,46	6,21	11,66	35,67	3,90	0,0
Конхиолин [568]	–	–	51,1	6,6	16,6	Следы серы 0,75%		

*Количество кислорода вычислено по разности.

связан с хитином при помощи остатков аспарагиновой кислоты и гистидина. К тому же заключению пришли Аттвуд и Цола [286].

Гистохимические исследования подтвердили мнение Хакмана о связи хитина с белком [506], при этом была установлена связь между N-ацетилглюкозамином и карбоксильными группами белков. Обычно в организмах находят α-хитин, β-хитин, и γ-хитин. Женье [423] описал свойства хитина, дал схему распространения хитина в разных группах животного мира в связи с положением их в эволюционном ряду. По мнению Флоркэна [346], хитинолитическая ферментативная система является одной из наиболее древних биохимических систем. Она связана непосредственно с экзоскелетом организмов и с процессами переваривания этих животных другими организмами. Ферменты, разрушающие хитин, были найдены во многих организмах [87, 373, 374]. Предложена схема строения хитиновых волокон, где связи осуществляются между молекулами в одном направлении за счет кислородных мостиков, в другом направлении – за счет водородных мостиков [507]. Отношение хитина к белку в разных организмах колеблется от 1:1 до 20:1 [286, 373, 374].

Хейр и Эйбелсон [383] считают достаточно характерным содержание аминосахаров в раковинах моллюсков разных видов и классов

Таблица 16

Содержание аминокислот в раковине сепии, в коллагене беспозвоночных и позвоночных

Аминокислоты (среднее число остатков аминокислот/1000)	Sepia pharaonis [103]		Sepia esculenta [565, 566]		Sepia вся раковина [318]	Коллаген	
	пористый слой	роговой слой	пористый слой	роговой слой		беспозвоночный [220]	позвоночный [371]
Аспарагиновая кислота	172,2	63,2	178,5	142,2	116	77,1	48,0
Треонин	51,2	50,9	39,3	62,5	43	50,00	20,6
Серин	101,3	59,2	96,0	59,3	98	19,8	39,1
Глутаминовая кислота	70,4	29,7	41,9	65,6	73	93,6	73,5
Пролин	50,9	52,8	51,5	82,7	107	13,3	118,1
Глицин	103,8	128,5	41,5	65,6	120	309,6	329,5
Аланин	87,0	87,2	43,5	87,8	106	24,2	108,2
Валин	34,2	50,8	44,5	76,0	40	37,0	21,4
Метионин	Сл.	7,1	1,1	2,2	10	37,0	6,9
Изолейцин	97,5	45,2	41,6	33,7	20	85,6	12,7
Лейцин	51,8	77,6	60,0	62,7	51	27,1	24,5
Тирозин	80,3	92,6	83,3	62,5	60	3,3	3,6
Фенилаланин	31,5	21,0	30,0	31,3	60	9,3	14,3
Лизин	31,5	42,0	83,7	49,1	38	76,9	28,2
Гистидин	21,0	27,5	22,4	64,2	49	5,8	35,4
Аргинин	32,2	31,5	44,6	33,3	22	45,2	48,4
Оксипролин	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	76,9	6,6
Оксилизин	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,3	90,5

Содержание углеводов и глюкозамина в препаратах органической матрицы, выделенной из раковин Sepia pharaonis [103]

Слой	Углеводы, % на сухой вес		Глюкозамин, в % на сухой вес	
	препарата	раковины	препарата	раковины
Пористый	17,4	5,8	6,4	5,8
Роговой	12,1	0,33	16,0	0,44

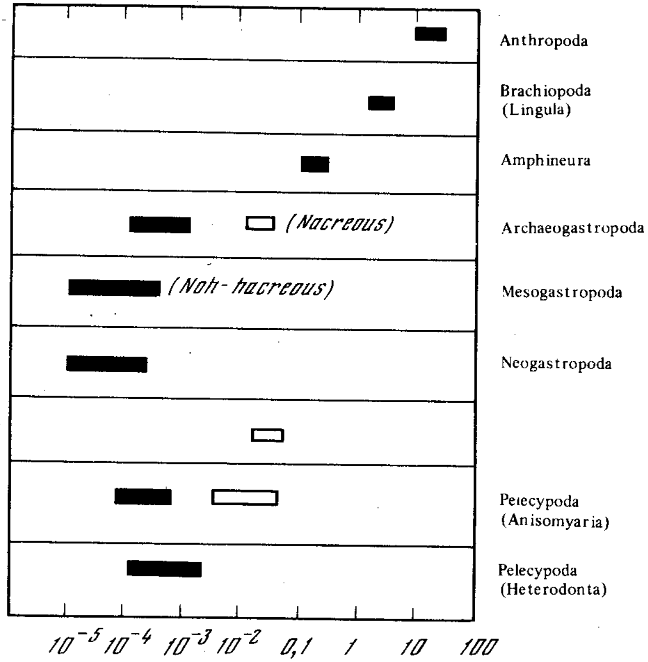


Рис. 18. Содержание глюкозамина в раковинах разных моллюсков (в%) [383]

(рис. 18). Более примитивные по своему развитию моллюски содержат значительные количества глюкозамина (свыше 10 %), в то же время представители более высоко развитой группы моллюсков Neogastropoda содержат менее чем 0,0001 % глюкозамина. Дегенс считает показательным отношение содержания белка к аминосахарам в раковинах беспозвоночных. Так, по его данным, для Amphineura отношение белок/аминосахар равно 1, для Cephalopoda–2, Gastropoda, Pelecypoda, Brachiopoda – 100 и выше, для ракообразных – 150, для губок – около 11. Доказано, что содержание аминосахаров в раковинах значительно изменяется в зависимости от положения моллюска в филогенетическом ряду (см. табл. 12) [311, 319].

На основании определения состава аминокислот белковых фракций раковин 200 видов моллюсков Хейр и Эйбелсон [383] установили определенное соотношение между структурой раковины и составом аминокислот. Особенно выразительные данные были ими получены при исследовании раковины Mercenaria veredus и отличных от нее по структуре, но идентичных друг другу раковин Mercenaria edulis и Mercenaria californ. Подобные исследования были проведены ранее Джонсом и Валлентайном [425]. При этом было показано, что перламутровая, обычно арагонитовая, структура связана с более примитивной организацией моллюсков. Таким образом, образование, морфологическое строение и структура раковин разных видов моллюсков

связаны с составом аминокислот, характером строения органической матрицы, содержанием полисахаридов (хитина и других), а также с количеством аминосахаров в органической матрице.

При сравнении состава аминокислот в раковинах 3 классов моллюсков – археогастропод, пеленипод и цефалопод – было установлено, что различия в составе аминокислот в раковинах связаны с различным положением моллюсков в таксономическом ряду этого типа организмов. По мнению Дегенса [318], морфология раковин является некоторым отражением процессов, связанных с биологической деятельностью органической матрицы. Гетерогенная природа органической матрицы в раковинах была установлена при помощи электронной микроскопии [348, 364, 365]. Предположение, что аминокислотный состав белков в раковинах изменяется в зависимости от таксономического положения моллюсков в филогенетическом ряду, было высказано рядом исследователей [318, 347, 348, 383, 505]. Были также исследованы белки периостракума раковин 27 видов гастропод и двустворчатых моллюсков [463]. В составе периостракума были обнаружены также липиды и нейтральные полисахариды. Установлено, что белки периостракума морских двустворчатых по аминокислотному составу (главным образом по повышенному содержанию глицина) отличаются от белков периостракума пресноводных моллюсков. Такое таксономическое различие авторы наблюдали в составе аминокислот двустворчатых и гастропод.

Дегенс и Шмидт [318] причисляют белковую фракцию раковин моллюсков к типу кератин-миозин-эпидермин-фибриоген, т.е. к типу k–m–e–f-белков [285]. В белках типа k–m–e–f-типа позвоночных (коллагена) характерно очень небольшое различие в составе аминокислот. В отличие от коллагена белки, содержащиеся в раковинах различных видов моллюсков, имеют большое разнообразие аминокислотного состава.

Основываясь на большом числе работ, посвященных изучению процессов кальцификации в биологических системах и на работах в области изучения сравнительной биохимии моллюсков, Дегенс и др. [311, 312, 319] направили свои исследования на определение состава и количественных соотношений аминокислот в белках раковин моллюсков, принадлежащих к разным классам, что дало возможность установить место того или иного организма в филогенетическом ряду. На основании этого Дегенс и др. [319] предложили схему распределения отдельных видов моллюсков в филогенетическом ряду. Ими были изучены раковины моллюсков разных классов: от более примитивных до более эволюционно развитых. Они пришли к заключению, что белок раковин более примитивно организованных моллюсков содержит большие количества глицина. Для более развитых организмов преимущественными являются треонин, глутаминовая кислота и особенно аспарагиновая кислота. Дегенс и другие высказали предположение о том, что белковая матрица выполняет функцию ионообменных смол. В белковой матрице раковин имеются активные центры, в которых концентрируются катионы и анионы, ответственные за образование минеральной фазы [77, 311, 319].

Так, например, аспарагиновая и глутаминовая кислоты выполняют функции фиксации кальция, стронция, магния, а аминокислоты лизин, гистидин, аргинин могут участвовать в процессах концентрации карбонатных ионов, а также ионов PO_4^- и SO_4^- за счет своих основных функций [77, 378]. Представление о влиянии органической части раковины на полиморфное образование карбоната кальция высказали также Китано и Худ [435]. Они исследовали в лабораторных условиях влияние аминокислот, других органических кислот, полисахаридов и гликопротеина на полиморфную кристаллизацию карбоната кальция из раствора бикарбоната кальция. Было установлено влияние глутаминовой кислоты, глицина и серина на осаждение ватерита и кальцита. Кальций поступает из мантии, где он накапливается в результате обмена веществ в организме. Образование кальцита идет при наличии аргинина, лактата, сукцината. Цитрат, маланат и гликоген ослабляют скорость осаждения карбоната. Таким образом, процессы, происходящие при образовании минеральной части раковин моллюсков, можно рассматривать как биохимическую модель кальцификации.

В последние годы накоплен большой материал по содержанию органических соединений (белков, аминокислот, углеводов и др.) в раковинах ископаемых моллюсков и других беспозвоночных, в костях ископаемых остатков позвоночных разного геологического возраста. Эти данные представляют большой интерес и дают богатый материал для геохимических, эволюционных палеонтологических, стратиграфических и других исследований. Плотное расположение кристаллов карбоната кальция (а также оксиапатита) в раковинах беспозвоночных исключает возможность проникновения микрофлоры, воздуха и воды в тонкие прослои органической матрицы раковин. Это обеспечивает условия для консервации органических соединений в течение длительного геологического времени.

Впервые аминокислоты в раковинах и в костях ископаемых организмов были обнаружены Эйбелсоном [267]. Это стало возможным лишь в результате применения хроматографии и спектрофотометрии при исследовании гидролизатов ископаемых остатков организмов. Эйбелсон исследовал раковины двустворчатого ископаемого моллюска Mercenaria mercenaria и установил, что белок раковин этого моллюска, жившего в плейстоцене, разрушен до пептидов и аминокислот, а в раковинах моллюсков из миоцена – до аминокислот [268]. Содержание аминокислот в раковинах этого моллюска, определенное Эйбелсоном, приводится ниже (в *мкмоль/г*):

Геологический возраст	Связаны в белке	В растворимом белке или в пептидах	Свободные
Современные	33,0	1,5	0,35
Плейстоценовый	2,1	2,25	1,0
Миоценовый	0	0	0,75

Очень низкое содержание аминокислот в белках раковин плейстоцена, их перераспределение между растворимой и нерастворимыми фракциями указывает на наличие вторичных процессов превращения

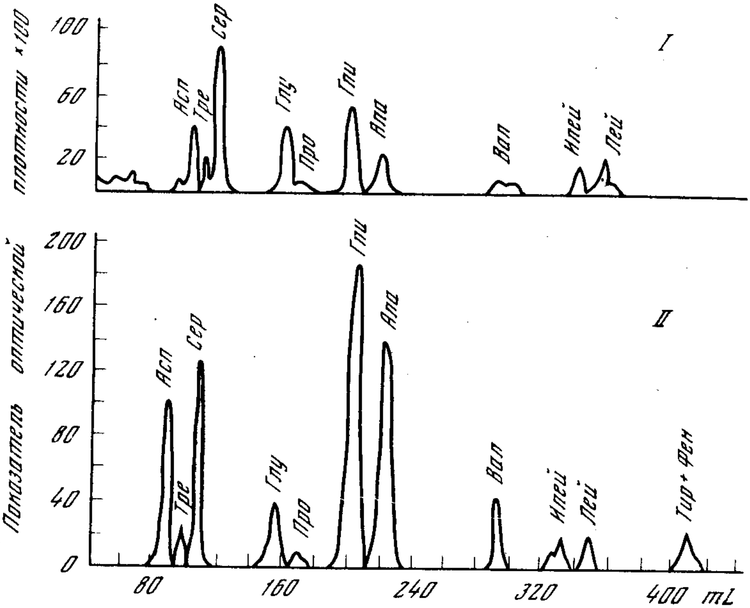
органического вещества в раковинах, а почти полное отсутствие аминокислот в раковинах миоценового периода указывает на то, что в данном случае белковая часть раковины разрушена.

После первых работ Эйбелсона [267] многие исследователи уделяли внимание изучению аминокислот в ископаемых и современных раковинах сохранившихся древних видов. Джонес и Валлентайн [425] исследовали состав аминокислот в древних раковинах морского моллюска Mercenaria mercenaria из среднего плейстоцена. Было обнаружено 85,3% аминокислот в гидролизатах (от общего количества азота в гидролизате). Найдены аргинин, пролин, аспарагиновая кислота, лейцин, тирозин, фенилаланин, валин и глицин. Авторы установили, что склеропротеин периостракума ископаемых раковин значительно отличается от периостракума современных раковин. Полученные ими данные совпадают с результатами, полученными Эйбелсоном при исследовании миоценовых раковин этого же вида моллюсков Mercenaria mercenaria [267, 269].

Флоркэн и др. [346, 348, 364–369] в течение ряда лет исследовали органическое вещество большого числа раковин как современных, так и ископаемых моллюсков. Исследовались раковины наутилусов Nautilus macromphalus, Nautilus sp. (эоцен), а также Aturia sp. (олигоцен), Iridina sp. (голоцен) и др. При помощи хроматографии на бумаге было идентифицировано 15 аминокислот [348]. На основании проведенных исследований авторы пришли к заключению, что ископаемые раковины моллюсков из эоцена и олигоцена не имеют тирозина и фенилаланина (по сравнению с содержанием аминокислот в современных раковинах этого семейства). Раковина Iridina (голоцен), в отличие от современной, родственной ей, раковины Nautilus, содержит гистидин и аспарагин. Конхиолин раковин Nautilus sp. (эоцен) и Aturia (олигоцен) содержит почти в три раза меньше азота и аминокислот, чем современные раковины. Чаще всего ископаемые раковины характеризуются малым количественным и качественным составом аминокислот. Так, например, по данным Флоркэна и др. [348], в ископаемых раковинах содержится в 100–200 раз меньше аминокислот, чем в современных раковинах (рис. 19).

Исследования Грегуара, начавшиеся в 1949 г. в лаборатории Флоркэна и продолжающиеся в настоящее время, представляют большой интерес и дают большой материал для представления о состоянии органического вещества в раковинах разного геологического возраста. Исследователь представил уникальные снимки структуры конхиолина раковин, сделанные под электронным микроскопом. При помощи электронного микроскопа Грегуар обнаружил следы органических структур в перламутровых слоях раковин, сохранившихся от 500 до 1 млн. лет [364].

Дегенс и Лове [312] исследовали раковины планорбид (класс гастропод), выделенные из миоценовых озерных отложений под Вютембергом (ФРГ). Ими было установлено, что современные раковины планорбид содержат 39,08 *мкмоль/г* аминокислот, а исследованные ископаемые раковины – от 2,6 до 0,75 *мкмоль/г*. Оказалось, что ракови-



Р и с. 19. Содержание аминокислот в раковинах современного и ископаемого наутилуса (гидролизат органического остатка после декальцирования раковин)[346, 347]

I — ископаемый наутилус (144 мг N в 1280 мг перламутра); *II* — современный наутилус (138 мг N в 33 мг перламутра); *Асп* — аспарагиновая кислота; *тре* — треонин; *Сер* — серин; *Глу* — глутаминовая кислота; *Про* — пролин; *Гли* — глицин; *Ала* — аланин; *Вал* — валин; *Илей* — изолейцин; *Лей* — лейцин; *Тир* — тирозин; *Фен* — фенилаланин

ны этих моллюсков и других представителей класса гастропод отличаются значительными количествами кислых и основных аминокислот по сравнению с их содержанием в других беспозвоночных. Это явление авторы связывают с изменением морфологии раковины. В сделанном разрезе осадочных отложений выделена серия подвидов моллюсков, форма раковин которых изменяется от плоской дискоидальной до приподнятой спирали, что, по мнению Дегенса и Лове, связано с спорадическим подсыханием и повышением солености вод, а также с падением отношения протеин/карбонат. Они высказали предположение о том, что несмотря на малое содержание аминокислот, состав их был полностью сохранен и это дало основание авторам считать, что в этих раковинах сохранился белок в нетронутом состоянии. Однако надо отметить, что эти заключения, сделанные только на основании изменения спектра аминокислот, еще недостаточно убедительны.

Особое внимание Грегуар уделяет сохранности структуры конхиолина в раковинах цефалопод, выделенных из асфальтовых известняков Оклахомы (средний пенсильванский разрез, каменноугольный период). Этот образец привлекает внимание тем, что он самый древний из найденных в настоящее время раковин, в которых сохранилась структура конхиолина и первичная структура арагонита. В этой раковине

хорошо сохранились перламутровый и пористый (сетчатый) слои. Структура этих слоев и структура конхиолина соответствуют структуре раковин современных наутилусов [364, 369]. При сравнении структуры конхиолина наутилоидов и аммонитов Грегуэр считает возможным установить таксономические различия между этими важными для геологических заключений группами организмов. Основные фрагменты структуры конхиолина наутилоидов и аммонитов он обнаруживал также на большом числе других образцов раковин разного геологического времени сохранности. Эти основные фрагменты он находил даже при исследовании раковин, в которых частично или полностью произошла перекристаллизация арагонита в кальцит или при минерализации другого типа (например, при наличии пиритов). Последнее явление несколько противоречит данным, полученным некоторыми исследователями [305, 403], отмечающими, что в раковинах, подвергшихся перекристаллизации, органическое вещество отсутствует полностью. Эрбен и др. [336] недавно исследовали раздельно 3 слоя раковин аммоноидов при помощи ультрамикроскопии. Они установили морфологическую изменчивость в строении раковин аммоноидов по сравнению с наутилусами.

Таким образом, на основании исследований Флоркэна, Грегуара и других можно сделать заключение о том, что структура конхиолина может служить дополнительным критерием для установления таксономии как современных, так и ископаемых моллюсков. В то же время необходимо отметить, что эти заключения касаются в основном лишь структуры конхиолина, но не его химического состава. Известно, что неповрежденный конхиолин перламутрового слоя раковин был идентифицирован (аминокислотный состав, положительная биуретовая реакция и реакция с черным амидом) лишь в ископаемых раковинах более молодого геологического возраста (голоцен, олигоцен, эоцен), на это указывали Флоркэн и др. [346, 348].

Они показали, что конхиолин раковин моллюсков третичного и четвертичного периодов сохранности полностью остался неизмененным и на основании различия в его структуре и составе аминокислот можно делать выводы относительно эволюции конхиолина, эволюции моллюсков.

Несомненно, что химические исследования конхиолина ископаемых раковин значительно могут дополнить наши представления о превращении конхиолина в ископаемых раковинах. По данным Флоркэна [346], в ископаемом конхиолине очень низкое содержание аланина и глицина. На основании того, что конхиолин перламутрового слоя раковин третичного и четвертичного периодов полностью сохранил свою структуру (данные электронной микроскопии), Флоркэн делает заключение, что конхиолин этих раковин не претерпел химических изменений и на основании его аминокислотного состава можно делать выводы об эволюционных изменениях конхиолина [346]. Он дает схему полипептидных цепей гемоглобина, включая в нее конхиолин. Однако очень малое содержание аммиака в гидролизатах раковин заставляет осторожно подойти к оценке, сделанной Флоркэном, о

химической неизменности органической матрицы этих ископаемых раковин.

Неоднократно было замечено повышенное содержание серина и глутаминовой кислоты в ископаемых раковинах [426, 427, 346, 277, 278, 297, 560]. Несомненно химические исследования конхиолина ископаемых раковин значительно могут дополнить наши представления о превращении конхиолина в геологических условиях. На основании того, что конхиолин перламутрового слоя раковин третичного и четвертичного периодов полностью сохранил свою структуру (данные электронной микроскопии), Флоркэн делает заключение, что конхиолин этих раковин не претерпел химических изменений и на основании его аминокислотного состава можно делать выводы об эволюционных изменениях конхиолина [346, 347].

В 1964 г. Акияма [275] определил содержание аминокислот в ископаемых раковинах 8 видов Patinopecten из миоцена и нижнего плейстоцена и одного современного вида Patinopecten. При помощи хроматографии на бумаге он установил во всех случаях наличие одних и тех же аминокислот, но в ископаемых раковинах общее число их значительно меньше. Далее он исследовал состав аминокислот в раковинах пектинид (двустворок). Он пришел к заключению, что после первых нескольких сотен тысячелетий захоронения содержание аминокислот в раковинах резко уменьшается. В дальнейшем оно несколько стабилизируется, и снижение в содержании аминокислот происходит очень медленно. Он отмечает, что чем древнее раковина, тем меньше в ней сохраняется аминокислот, особенно резко уменьшается количество глицина и аспарагиновой кислоты. Акияма провел также сравнительные исследования содержания аминокислот в раковине современного гребешка Chlamys irradians и в раковинах ископаемого гребешка из плейстоцена и юры [277, 278]. Им было обнаружено постепенное уменьшение содержания аминокислот в раковинах гребешка с увеличением геологического возраста. Например, в раковинах плейстоцена найдено 465,3 *мг/г*, в раковинах юры – 16,9 *мг/г* аминокислот. Он предполагает, что аминокислоты входят в состав продуктов полимеризации, подобных керогену, или полимеров, образовавшихся в результате адсорбции на минералах глин.

Интересно исследование Фудзивара по определению аминокислот в раковинах четвертичного и третичного периода – Mercenaria mercenaria, а также в раковинах более древних эпох – в фузулиндах, аммонитах, триллобитах, имеющих большое значение в стратиграфии [351, 352]. Он исследовал 5 представителей фузулиндов (семейство фораминифер) из палеозоя и перми. Во всех исследованных им раковинах фузулинд сохранилось достаточно большое число аминокислот и даже аминосахаров, что дало основание автору предположить, что в составе органического вещества раковин фузулинд находится хитин. Вероятно, сложное многокамерное строение раковин фузулинд и характер вмещающих пород обеспечили хорошие условия для консервации органического вещества. Фудзивара [351] изучал также состав аминокислот в раковинах аммонита Teshioites ryugasaensis (меловой

период) в сравнении с аминокислотным составом раковин родственных им современного наутилуса – Nautillus sp. В раковинах современного наутилуса было найдено 15 аминокислот, в аммоните мелового периода – 5 аминокислот, а именно, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, глицин + аланин, валин и лейцин.

Хадсон [404] исследовал одновременно микроструктуру, минералогию и химический состав древнего представителя рода Mytilus, жившего в юре, – Praemytilus strathairdensis. Им были исследованы отдельно все слои раковины и обнаружен арагонитовый слой, что указывает на достаточно теплую температуру древнего морского бассейна [453, 454]. Было показано, что общее количество органического вещества в ископаемых раковинах снизилось на 10–20 % по сравнению с родственным этому моллюску, современным Mytilus. Характерно отношение C/N, которое для современных раковин около 2,8–3,7, в ископаемых раковинах – свыше 23. Наблюдалось значительное различие в микроструктуре конхиолинов современных и юрских представителей Mytilus.

Был исследован призмовой слой современных и ископаемых раковин [297]. Определен аминокислотный состав призм, отделенных под микроскопом из раковин как современных организмов (Arina nigra и Pinna nobilis), так и ископаемых (Pinna offinis и Inaceranus). Показано значительное уменьшение числа всех аминокислот в ископаемых раковинах и значительное снижение содержания азота. Однако некоторые аминокислоты в ископаемых раковинах (в призмовом слое) находятся в несколько повышенных количествах по отношению к остальным, например глицин и аспарагиновая кислота (что характерно и для современных раковин), а также аланин, серин и глутаминовая кислота.

Нужно отметить, что повышенное содержание серина и глутаминовой кислоты в ископаемых раковинах было замечено неоднократно [277, 278, 297, 346, 426, 427, 560]. Флоркэн и др. считают, что органическое вещество, которое осталось в ископаемом материале, находится не в виде белков, а в виде какой-то сложной карбонизированной формы. Используя данные исследования аминокислотного состава ископаемых раковин и данные Грегуара по исследованию ультрамикроструктуры ископаемых раковин под электронным микроскопом, Флоркэн высказал мнение о том, что белок, характерный для всех живых организмов, подвергается сложным превращениям в скелетных остатках ископаемых организмов, так называемой палеизации, при этом происходит изменение его химического состава и структуры [346, 347].

По мнению Флоркэна и др. [297, 346, 347], изменение, наблюдающееся в составе аминокислот органической матрицы раковин ископаемых моллюсков, может быть следствием ряда химических реакций – денатурации белков, разрушения нековалентных связей, палеизации за счет конечных групп цепей полипептидов и т.д. Характерно также то, что азот аминокислот в ископаемых образцах раковин составляет только 15–20 % общего содержания азота.

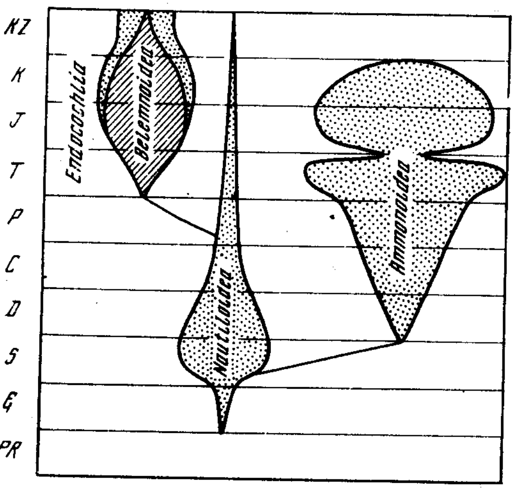


Рис. 20.

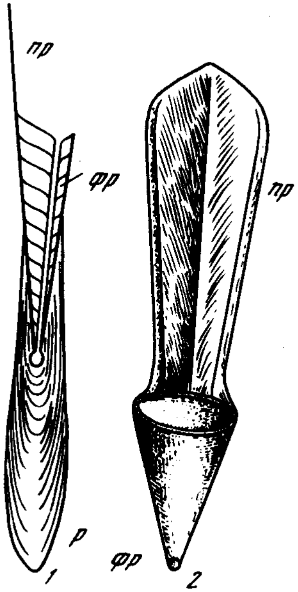


Рис. 21

Рис. 20. Схема филогении и геохронологического распределения головоногих моллюсков [75]

Рис. 21. Схема строения раковины белемнита

1 – схематический продольный разрез; *2* – раковина белемнита с брюшной стороны; *пр* – проостракум; *фр* – фрагмокон; *р* – ростр [75]

Представляет большой интерес исследование класса головоногих моллюсков Cephalopoda, к которому относятся белемниты, так как эти моллюски были широко распространены в прежние геологические эпохи (древнейшие представители этого класса жили еще в позднем кембрии). К этому классу моллюсков относятся такие важные в стратиграфическом отношении группы организмов, как белемниты, аммониты, ископаемые наутилусы, а также современные организмы – наутилусы, осьминоги, каракатицы, кальмары. Белемниты появились в конце триаса, полный расцвет их жизни на Земле относится к юре и мелу (рис. 20), в конце мелового периода они полностью вымерли. В последние годы интерес к изучению белемнитов возрос в связи с тем, что при помощи измерения их изотопного состава кислорода можно составить представление о палеотемпературах древних морей. Предполагают, что, как и у современных кальмаров, в белемнитах имелось стержневидное образование раковины, называемое ростром, которое находилось на заднем конце удлиненного тела (рис. 21). Скелет белемнитов состоял из ростра, фрагмокона и проостракума [174], но сохранился в виде ископаемых остатков лишь ростр, который часто называют "чертовым пальцем". Ростр составлял около 1/3–1/4 общей длины

раковины и около 1/5–1/8 общей длины тела животного [174]. Ростр белемнитов, вероятно, соответствует щиту раковины современной сепии (каракатицы).

В ископаемых скелетах (раковинах) наутилоидов и аммоноидов было определено содержание аминокислот. Было установлено, что ископаемые раковины отличаются от современных, родственных им организмов, заметным уменьшением количества глицина и аланина и относительно высоким содержанием глутаминовой кислоты, валина, лизина и гистидина [561]. Более подробно было исследовано органическое вещество белемнитов [92, 97, 154, 524, 525]. Из ростров 3 образцов белемнитов было выделено органическое вещество и дана его химическая характеристика [92].

СХЕМА ВЫДЕЛЕНИЯ ИСКОПАЕМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ РОСТРОВ БЕЛЕМНИТОВ

Обработка 10%-ным раствором HCl

↓

центрифугирование

осадок

↓

попеременная обработка HF (на кипящей водяной бане) и конц. HCl (при комнатной температуре)

↓

центрифугирование и промывание дистиллированной водой

↓

Диализ

↓

Сушка в вакууме – препарат 1

раствор

↓

экстракция изо-бутиловым спиртом при pH 3,0

↓

упаривание в вакууме экстракта (вместе с пленкой осадка, образующегося на границе слоев растворов)

↓

растворение остатка в 1%-ном растворе NaOH – препарат 2

Препарат 1 нерастворим в крепких кислотах и в щелочах, в органических растворителях (в спирте, ацетоне, бензоле, петролейном эфире), после его гидролиза при помощи хроматографии обнаружены на бумаге 10 аминокислот (лизин, аспарагиновая кислота, серин, глицин, глутаминовая кислота, треонин, аланин, валин, фенилаланин, лейцин). Азот аминокислот составлял только 0,15 % от общего его содержания в препарате 1. Это указывает на то, что белок белемнитов претерпел значительные химические изменения, так как основная часть вещества, содержащая азот, не гидролизуется.

В полученном препарате 1, выделенном из 3 образцов белемнитов, определен элементный состав (табл. 17). Для выделенных препаратов органического вещества белемнитов характерно достаточно высокое содержание азота (3,88–4,22 %).

На основании данных, представленных в табл. 17, очевидно, что органическое вещество белемнитов по своему элементному составу и химическим свойствам значительно отличается от белковой матрицы родственной им современной сепии. Органическое вещество белемнитов отличается более высоким содержанием углерода, водорода, меньшим содержанием азота. Характерно высокое значение C/N, что обычно для ископаемых органических остатков. Общее количество выделенного органического вещества из белемнитов составляет лишь сотые доли процента от сухого веса раковины и лишь 0,3–0,4 % веса органической матрицы раковины современной сепии. Необходимо отметить, что во всех выделенных препаратах органического вещества из белемнитов наблюдается достаточно высокое содержание водорода (7,16–7,56 %). Количество углерода и водорода несколько выше, чем содержание его в раковинах современных беспозвоночных. При сравнении разных препаратов 1, выделенных из 3 образцов ростров белемнитов, видно, что препарат 1 из ростров обр. 3 отличается более высоким содержанием углерода и водорода и меньшим количеством азота. Возможно, что в этом образце процесс полимеризации прошел несколько дальше, чем в обр. 2 и 3. В целом препараты 1, выделенные из ростров белемнитов, представляют собой, по-видимому, высокомолекулярное вещество, по своим свойствам близкое к керогену осадочных пород, и является продуктом значительного преобразования белков и углеводов, находившихся в раковине при жизни организма.

Присутствие ископаемого органического вещества и одного из основных его компонентов – аминокислот в рострах исследованных белемнитов юрского и мелового периодов указывает на то, что эти белемниты находились в благоприятных условиях консервации как в период осадкообразования, так и в течение дальнейшего диагенеза осадочных пород. При помощи хроматографии на бумаге было обнаружено в гидролизате препарата I из белемнитов наличие 10 аминокислот: лизина, аспарагиновой и глутаминовой кислот, серина, глицина, треонина, аланина, фенилаланина, лейцина. Были получены спектры поглощения в ИК-области препарата I и препарата II и даны заключения о содержании определенных группировок в этих препаратах [154]. На рис. 22 представлена запись спектральных кривых препарата

Химическая характеристика органического

№ обр.	Вид белемнита	Вмещающая порода	Возраст	выход, % от сухого веса образца
1	Pachyteutis (Acroteuthis) russilabis	Глинистый глауконитовый песок	Верхняя юра	0,09
2	Belemnella sumensis	Глауконитовый кварцевый песок	То же	0,089
3	Belemnitella mucronata senior	Писчий мел	Верхний мел	0,04
4	Sepia sp. pharaonis (современный пористый слой)	–	Современные	6,60

Примечание. Элементный состав дан в процентах от беззольного препарата.

II, т.е. гуминовых кислот для одного образца белемнита. На возможность присутствия аминов и амидов указывает высокое поглощение вблизи 1650 $см^{-1}$ (1-я амидная полоса), а также вблизи 1540 $см^{-1}$ (2-я амидная полоса). Многие исследователи связывают явление поглощения при 1540 $см^{-1}$ с наличием протеиноподобного азота. Поглощение в этой области и предположения по этому поводу были высказаны Ишиватари при исследовании гуминовых кислот, выделенных из современных осадков [413]. Полученный спектр поглощения в ИК-области препарата II, выделенного из ростров белемнитов, обнаруживает большое сходство со спектрами гуминовых кислот, выделенных из торфов, почв и окисленных углей. Препарат I имеет спектр поглощения в ИК-области, подобный спектру поглощения, характерного для керогена.

Таким образом, при исследовании органического вещества, выделенного из ростров белемнитов, были обнаружены соединения, подобные гуминовым кислотам. На основании исследования этих соединений при помощи ИК-спектроскопии было установлено наличие в них ароматических структур. Условия консервации органической матрицы между кристаллами карбоната кальция в рострах белемнитов исключают участие растительных веществ в процессе ее преобразования, а следовательно, участие лигниновых структур и растительных пигментов ароматической природы. Вероятно, основным материалом для образования соединений типа гуминовых кислот в рострах белемнитов являлись белки и углеводы раковин. Азот в гуминовых кислотах обычно связывают с участием белков и аминокислот растительного, животного и микробного происхождения в процессах гумификации. Гуминовые кислоты почв всегда содержат азот. Д.С. Орлов [187] недавно предста-

вещества белемнитов и современной сепии

Характеристика органического вещества						
количество беззольного органического вещества, % от сухого веса образца	% золы	Элементный состав, % от беззольного вещества препарата				
		C	H	N	O*	C/N
0,023	74,89	50,21	7,16	4,12	38,51	12,1
0,028	67,98	49,93	7,14	4,22	38,71	11,8
0,021	47,26	58,38	7,56	3,88	30,18	15,5
6,6	0,0	46,57	6,08	9,7	37,56	4,8

*Количество кислорода определялось по разности.

вил сводные данные о содержании общего, гидролизуемого азота в гуминовых кислотах и фульвокислотах чернозема, серозема и дерново-подзолистых почв. По данным Флайга [345], в гидролизате гуминовых кислот азот распределяется следующим образом: 20–40 % общего содержания азота в гуминовых кислотах составляет азот аминокислот, 10–15 % азот аммиака, 1–5 % азот аминосахаров и около 50 % азота остается в негидролизуемой части, возможно, в виде гетероциклических соединений. Д.С. Орлов [187] также считает, что азот негидролизуемых соединений в гуминовых кислотах из разных почв составляет в среднем 40–50%. Имеются некоторые представления о путях образования азотистой части гуминовых кислот. Было показано значение реакции взаимодействия полифенолов с аминокислотами и протеинами, ведущей к образованию азотистой части гуминовых кислот [133]. Было высказано также предположение о том, что происхождение азотистой части гуминовых кислот связано с процессом меланоидинообразования, происходящим при химическом взаимодействии азотистых соединений, содержащих группу $-NH_2$ и соединений с альдегидной или кетонной группировками [35, 87, 169].

В последние годы появились экспериментальные доказательства участия протеинов и пептидов в структуре гуминовых кислот почв [296, 520, 523]. Недавно удалось показать ферментативное воздействие протеолитических ферментов на гуминовые кислоты, что указывает на наличие пептидов и, возможно, белков в структуре гуминовых кислот почв [444, 488]. Это дает основание предположить, что образование фракции типа гуминовых кислот в рострах белемнитов произошло за счет взаимодействия белков и углеводов (и продуктов их распада) по типу меланоидиновой реакции. Не исключена возможность,

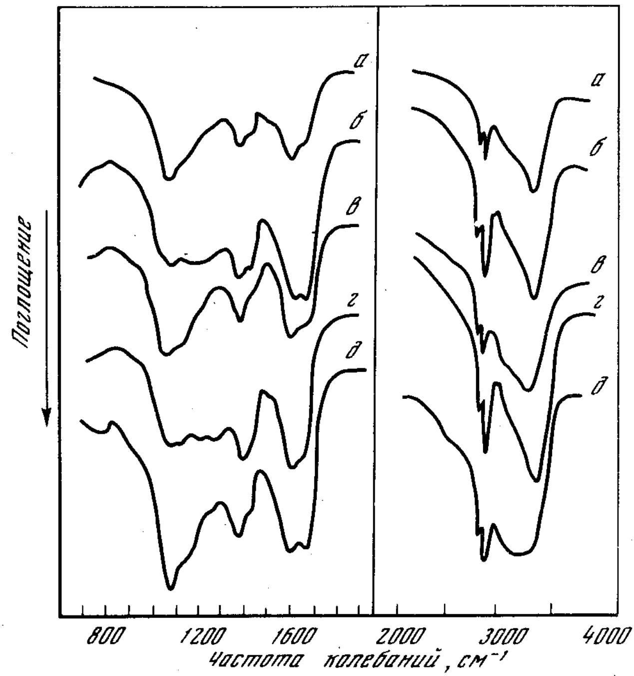


Рис. 22. ИК-спектры препарата 2, выделенного из белемнитов [154]

а – образец исходный; *б* – то же, безводный; *в* – образец 2-й, исходный; *г* – то же, обеззоленный; *д* – образец 3-й, обеззоленный

что в некоторых раковинах принимали участие в этой реакции посторонняя микрофлора и ее продукты распада. На основании наших исследований, проведенных при сравнении ИК-спектров поглощения 2 органических препаратов с ИК-спектрами органической матрицы, выделенной из призмового и рогового слоев раковины современной сепии (см. рис. 17), а также аминокислотного и элементного состава этих препаратов, видно, что органическое вещество белемнитов юры и мела претерпело значительные превращения в течение геологического времени. Мы не установили присутствия белков между кристаллами кальцита белемнитов, но обнаружили нерастворимое органическое вещество, имеющее ИК-спектр, подобный керогену, и органическую фракцию, подобную гуминовым кислотам, встречающимся в природных водах. Значительные преобразования органической матрицы раковин организмов, вероятно, происходили в направлении образования сложных полимеров типа гетерополиконденсатов [92, 96, 154].

Несмотря на хорошие условия консервации органических соединений в раковинах, нельзя во всех случаях исключать возможность проникновения бактерий сквозь плотные слои раковин после отмирания организмов. Во всех случаях материалом для образования гуминовых кислот в рострах белемнитов могли служить только белки и

углеводы раковин или проникших в них микроорганизмов. Как известно, количество ароматических аминокислот в белках составляет небольшую величину. Наличие ароматических группировок в органическом веществе ростров белемнитов можно объяснить участием ароматических аминокислот в этом процессе, а также образованием новых группировок ароматического строения при взаимодействии белков и углеводов. Нами было также исследовано содержание свободных аминокислот в белемнитах. Для этого в водных растворах после промывания растертых образцов и в солянокислых растворах после разрушения минеральной части раковин, куда могли извлекаться свободные аминокислоты, определяли азот и присутствие аминокислот при помощи хроматографии на бумаге. В промывных водах и солянокислом растворе аминокислоты не были обнаружены. В рострах белемнитов после гидролиза были определены аминокислоты. Это является доказательством нахождения аминокислот в структуре высококонденсированного органического вещества, содержащегося в рострах белемнитов.

Дегенс [77] неоднократно отмечал, что при исследовании ископаемых остатков организмов хорошей сохранности не были обнаружены свободные аминокислоты. Свободные аминокислоты, найденные в ископаемом материале, обычно указывают на наличие процессов контаминации за счет современной микрофлоры. Недавно И.З. Сергиенко и др. [208] при исследовании археоциат кальцитовых водорослей кембрия установили присутствие 5 свободных аминокислот (после обработки остатков организмов спиртом) — аргинина, валина, треонина, лизина и метионина. Обнаруженные авторами свободные аминокислоты в остатке археоциат, очевидно, являются продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, находившихся в породах в недавнее время. Некоторые исследователи считают, что при жизни белемниты имели арагонитовый скелет, подобно родственным им сепиям и спирулам, который в течение геологического времени превратился в кальцитовый, даже с элементом доломитизации [400, 456]. В то же время другие исследователи считают, что ростры белемнитов всегда состояли из кальцита [18, 40, 174, 453, 454]. Доказательством этому служат результаты рентгено-структурного анализа ростров белемнитов, а также определение палеотемператур древних морей, которые более типичны для образования кальцитовых раковин, чем для арагонитовых [241]. Кальцит устойчив в течение геологического времени. В рострах белемнитов всегда присутствуют магний и стронций, в небольших количествах содержится алюминий, марганец, железо. По данным А.П. Виноградова [40, 45], магний и стронций присутствуют в виде $MgCO_3$ и $SrCO_3$ в минеральной части скелетов беспозвоночных. По мнению А.П. Виноградова, содержание растворимых солей в раковинах ископаемых цефалопод, видимо, связано с существованием в них достаточно больших количеств органического вещества. Предполагают, что аммоноиды (юра) содержали скелет, состоящий из смеси арагонита и кальцита, аммоноиды из перми и девона состояли из кальцита.

Многие исследователи поддерживают представление о том, что арагонит, характерный для многих раковин, перекристаллизовывается в

кальцит в течение геологического времени. Так, Матвей [474] исследовал раковины современных и ископаемых моллюсков из семейства Cephalopoda, в том числе раковины аммонитов. Он предположил, что раковины аммонитов ранее состояли из арагонита, но в течение времени они подвергались перекристаллизации в кальцит. При помощи микроскопических исследований он обнаружил в некоторых образцах арагонит, а в аммонитах юрского периода отчетливо различимые перламутровый и призматический слои.

Необходимо отметить значение более глубокого изучения минерального состава раковин как современных, так и ископаемых организмов. Содержание различных химических элементов в раковинах 500 современных видов моллюсков было определено Лейтвейном и Васковиаком [451]. Пильке и Гуделл [487] определили химический состав раковин современных и ископаемых организмов (миоцен, плейстоцен). Ими было установлено, что в арагоните ископаемых раковин значительно меньше содержание Mg и Mn и больше Sr, Ba и Fe, чем в раковинах современных организмов тех же самых видов. Это различие авторы объясняют процессами выветривания пород. Г.С. Берлин и А.В. Хабаков [19] предлагают использовать кальциево-магниевый метод (отношение Mg/Ca в раковинах) для определения палеотемператур. Установлено некоторое различие в составе отдельных химических элементов в раковинах морских и пресноводных моллюсков. Особенности химического состава раковин современных фораминифер были изучены Н.Б. Беляевой [17]. При этом особое внимание было уделено определению количества Fe, Mg, Si, V, Al, Mg, Ti и др. В моллюсках были найдены следы Sr, Cd, Ti, Li, B, Pb, Mo, Au, Ac, Ni, Co, Sr, Rb, As.

В ископаемых моллюсках установлено определенное соотношение между стронцием и кальцием [440]:

Класс	Sr/1000 Ca (в атомах)
Gastropoda	2,12 –3,21
Pelecypoda	2,05 – 6,57
Scaphopoda	3,88

Высокое содержание Sr и Ba, часто наблюдающееся в ископаемых раковинах, Турекиан и Армстронг [553] объясняют не результатом прижизненного образования кристаллических структур, а процессами адсорбции, считая это явление вторичным и происходящим тогда, когда в процессе диагенеза исчезает органическое вещество. К.М. Султанов и С.А. Исаев [238] определяли содержание ряда металлов в раковинах современных и ископаемых беспозвоночных. Они не обнаружили различия в распределении химических элементов в раковинах в зависимости от вида организма. Заметные увеличения P, Mn и Cu в раковинах были установлены в связи с их фациальной приуроченностью. Установлено повышенное содержание Mg у некоторых раковин в связи с повышением солености бассейна. Авторы пришли к заключению, что изменение химического состава раковин зависит от измене-

ния физико-химических условий, создавшихся в бассейнах в течение геологического времени.

При исследовании раковин разных видов современных моллюсков (Каспийское море) К.М. Султанов и С.А. Эфендиев [239] пришли к заключению, что содержание меди в раковинах зависит от размера раковин и литологического состава донных осадков. В поверхностном слое раковин–периостракуме – современных пресноводных моллюсков наблюдалось повышенное содержание Mn, Mg, Fe, Al, Ti, Cu и низкое содержание Sr. Было также обнаружено повышенное содержание урана в раковинах древних гастропод и пелеципод [182]. При этом было высказано мнение о том, что это явление не связано с прижизненной высокой аккумуляцией урана, а является результатом диагенетических процессов и связано с процессами, происходящими во вмещающих породах. Предполагается большое значение органического вещества раковин в накоплении урана, которое обеспечивает гетеровалентное изоморное замещение кальция на уран в минеральной фазе раковин (близость ионных радиусов). Таким образом, содержание металлов в раковинах современных и ископаемых организмов зависит от многих показателей. Необходимо очень осторожно подходить к трактовке о видовой принадлежности моллюска на основании содержания того или иного элемента в раковине.

Не всегда также можно использовать данные об органическом веществе ископаемых раковин для установления места организма в эволюционном ряду, для рассуждений об эволюции белков раковин. Однако изучение органической матрицы современных моллюсков и органического вещества, сохранившегося в ископаемых раковинах древних моллюсков, дает богатый материал для эволюционной биохимии, палеобиогеохимии, палеонтологии, для ряда геологических направлений изучения осадочных пород (генезиса и диагенеза, катагенеза осадочных образований и др.), если всегда принимать во внимание геохимические условия процессов отложения и тип вмещающей породы.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО СКЕЛЕТНЫХ ТКАНЕЙ ДРУГИХ ИСКОПАЕМЫХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ

Современные исследования показали, что специфичность органической матрицы скелетных, минерализованных тканей характерна не только для типа моллюсков, но и для всех других организмов, имеющих экзо- или эндоскелеты: для насекомых, ракообразных, позвоночных, некоторых классов растений и т.д. По данным Трэвиса и др. [551, 552], общее число живущих в настоящее время организмов, содержащих минерализованные ткани, составляет приблизительно 2/3 беспозвоночных, в то же время позвоночные составляют 1/3 от общего количества организмов, имеющих минерализованные ткани. В отличие от позвоночных, где фосфат и кальций находятся в форме апатита, беспозвоночные содержат минерализованные ткани, отличающиеся большим разнообразием минералов, включая минералы кремния, полиморфные кристаллы $CaCO_3$, $SrCO_3$, $SrSO_4$ и др.

Многими исследователями показана большая роль органической матрицы в формировании и отложении внутренних и внешних скелетных образований, характерных для представителей разных классов животных и растительных организмов. Трэвис и др. [551, 552] исследовали состав минеральной и органической фракций (определили аминокислотный состав) скелетов шестилучевых губок, ракообразных, членистоногих и моллюсков. Они отмечают непосредственную зависимость минеральной фазы от аминокислотного состава органической матрицы, характерной для данного организма, и подчеркивают большую роль органической матрицы в процессах отложения минеральной фазы при образовании скелетов организма. В то же время минеральная фаза, по их мнению, также оказывает большое влияние на структуру и конфигурацию белков матрицы (на примере коллагена). Они отмечают, что для каждого исследованного ими класса беспозвоночных характерна определенная белковая матрица, которая участвует в специфическом отложении минеральной фазы.

Хелл и Кеннеди [375] дают описание арагонитовых структур современных и ископаемых организмов, основанное на измерении γ-лучей. Они отмечают в отдельных организмах наличие только арагонита или только кальцита, а также совместное нахождение этих минералов. Авторы дают сведения о содержании этих кристаллических структур почти для всех классов современных беспозвоночных, водорослей. Они установили большое влияние условий захоронения на минеральную структуру организмов.

Гросс и Пиц [371] считают, что белки кальцифицированных тканей беспозвоночных отличаются от позвоночных большим количеством оксиаминокислот и дикарбоновых аминокислот и меньшим количеством аминокислот. Для кальцифицированных тканей всех беспозвоночных характерны большие различия в содержании сахаров и аминосахаров; при этом количество сахаров в них больше, чем в кальцифицированных тканях позвоночных.

Для всех позвоночных типичными белками минерализованных скелетных тканей являются коллагены (склеропротеины). Однако белки типа коллагена содержатся также в скелетах некоторых беспозвоночных, например в кутикуле земляных червей, в брахиоподах [40, 426, 427, 461]. Как показали исследования (рентгеноскопия и измерения дифракции), скелет лингулы (класс брахиопод) состоит из оксиапатита, идентичного скелету позвоночных животных и человека [383, 461]. При исследовании аминокислотного состава белка раковины лингулы был обнаружен и количественно определен оксипролин и оксилизин [426, 427]. Эти исследования подтверждают мнение А.П. Виноградова, высказанное им еще в 1944 г. [40], о том, что брахиоподы – одни из первых животных в филогенетическом ряду, скелет которых состоял из фосфата кальция и содержал белок коллаген. Белки раковин современных брахиопод характеризуются высоким содержанием глицина, аспарагиновой кислоты и пролина. Как известно, фосфатная кальцификация скелетов обычно связана с высоким содержанием аланина и оксипролина, что типично для коллагена. Брахио-

поды содержат оксипролин в структуре раковин. Вероятно, в раковинах брахиопод содержится коллаген, который обеспечивает фосфатную кальцификацию по типу действия коллагена в костях позвоночных. В то же время конхиолин раковин брахиопод близок по составу аминокислот к белку ресилину и отличается от него лишь содержанием цистина. Показано, что разные представители брахиопод отличаются наличием или отсутствием оксилизина (например, лингула), тирозина, оксипролина, глюкозамина.

В результате сравнительного исследования содержания аминокислот в раковинах как современных, так и ископаемых представителей класса брахиопод [426, 427] были обнаружены большие изменения в количественном составе аминокислот. В раковинах брахиопод юры и мела обнаружено повышенное содержание серина, глутаминовой кислоты, лейцина, лизина и пониженное содержание глицина. Установлено также различие в содержании валина, изолейцина, фенилаланина и аргинина по сравнению с раковинами современных брахиопод. Было доказано наличие пептидных цепей в ископаемых раковинах. На основании этих исследований сделано заключение о том, что состав аминокислот в раковинах ископаемых организмов не всегда может указывать на место организма в филогенетическом ряду.

Матевс [460] также отмечает наличие фосфатов в раковине лингулы. Он считает, что фосфатная кальцификация раковины лингулы может служить примером структуры строения костей позвоночных на ранней стадии развития организмов. Он также исследовал коллаген раковины улитки Spongia graminae. По его данным (расчет на 1000 аминокислотных остатков), коллаген раковины улитки содержит 315 единиц (на миллион) глицина, 108 – оксипролина, 78 – пролина, 12 – оксилизина. Органическое вещество раковины улитки состоит из коллагена и 15,5 % углеводов.

Был исследован состав аминокислот в раковинах улиток Planorbis третичного периода: обнаружены гистидин, аргинин, аспарагиновая кислота, аспарагин, глицин, глутаминовая кислота, серин, пролин и аланин [450].

К сожалению, очень мало работ посвящено исследованию органического вещества скелетов простейших, например фораминифер, которые имеют большое значение в стратиграфии. По данным Блекмана и Тодда [293], представили 29 семейств современных фораминифер имеют известковые раковины (арагонит или кальцит). В то же время в раковинах обнаружено значительное количество кремния, иногда достигающее 15 %. По данным А.П. Виноградова, кремнесодержащий скелет фораминифер содержит псевдокварц или опал. Кроме того, в раковинах имеются включения Mn, Fe, Al (от 1 до 0,1 %), Pb, Cr, Sn, Ag, Ba, B, V, Cu (от 0,01 до 0,0001%). В составе органического вещества найдены лейцин, валин, аланин, глицин, серин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты, фенилаланин, пролин, треонин, аргинин, лизин и цистин [541, 434].

В последнее время появились более обстоятельные исследования раковин других простейших – радиолярий. Радиолярии имеют скелет,

состоящий из силиката (SiO_2 и H_2O) типа опала и белковых включений. Оконтария имеет скелет из сульфата стронция (целестита) с белком [541]. Кинг [433, 434] исследовал состав аминокислот раковин 3 видов современных радиолярий. Во всех раковинах исследованных радиолярий был найден белок; в гидролизате белка обнаружены все аминокислоты, за исключением цистина.

В белках скелетов радиолярий в наибольших количествах находятся глицин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты и аланин, которые составляют около 60 % всех остатков аминокислот. Был также обнаружен пролин. Наблюдается различие в содержании лизина в белках разных видов радиолярий. Общее количество аминокислот в скелетах радиолярий в два раза меньше, чем их количество в скелетах фораминифер. Наблюдается очень важное отличие в соотношении отдельных аминокислот между скелетами радиолярий и фораминифер. Так, для фораминифер характерно очень высокое содержание аспарагиновой кислоты. В радиоляриях содержание лизина больше на 77%, лейцина – на 34% и меньше на 46% треонина и на 35% тирозина по сравнению с их содержанием в скелетах фораминифер.

Далее было определено содержание аминокислот в скелетах ископаемых радиолярий [433, 434]. В ископаемых остатках радиолярий наблюдается значительно меньше аминокислот по сравнению с современными. Оставшиеся аминокислоты в ископаемых скелетах радиолярий на 80 % находятся в связанном состоянии и определяются только после гидролиза. По мнению Кинга, они находятся или в составе хорошо "упакованного" белка или в составе полимеров типа гуминовых килот. Присутствие алло-изолейцина и орнитина в составе аминокислот указывает на наличие диагенеза, происшедшего в скелетах радиолярий в течение нескольких тысяч лет.

В последнее время была исследована минеральная часть современных кораллов (тип кишечнополостных). В кораллах содержание органического вещества составляет 0,1 %, оно концентрирует 40–70 *г/т* урана. Скелет кораллов состоит из арагонита, который связывает только 3 *г/т* урана [283]. Было также исследовано накопление урана в коралловых рифах в процессе диагенеза [372], а также влияние диагенеза на микроструктуру ископаемых мадрепоровых кораллов.

Вебер [572] определял магний в коралловых рифах и установил, что концентрация магния в коралловых рифах связана с арагонитовым скелетом организмов, а также зависит от температуры воды. Автор считает, что связь концентрации магния со скелетом организма и температурой воды характерна не только для кораллов, но и для других организмов, включая различные моллюски, фораминиферы. Это явление можно использовать в качестве физиологических генетических факторов для характеристики многих беспозвоночных.

Было исследовано органическое вещество граптолитов [169, 346, 560]. Интерес к исследованию граптолитов объясняется их большой значимостью в процессах образования диктионемовых сланцев. Диктионемовые сланцы получили свое название вследствие большого числа остатков скелетов граптолитов – Dictionema flabeliforme, встречаю-

щихся в этой породе. Граптолиты – колониальные организмы, имевшие наружный скелет, состоящий в основном из хитина. Они были распространены в ордовике. Как указывает А.П. Виноградов [40], хитиновый скелет, хитиновый тип оболочки принадлежит наиболее древним организмам. Так, остатки высокоорганизованных Merostomata, так называемые Eurypteridae, с хитиновым скелетом, находят в породах глубокого протерозоя.

В.А. Успенский, исследовавший органическое вещество различных типов диктионемовых сланцев [248], отмечает высокое содержание азота в этих типах сланцев. Это явление он связывает с присутствием организмов, имевших скелет хитинового типа, которые участвовали в образовании сланцевых отложений. Элементарный состав органического вещества диктионемовых сланцев несколько различается по данным отдельных авторов, но количество азота во всех определениях высокое, в среднем 2,2–2,45 %. Отношение C/N для кукерситов колеблется в пределах 150–350, в то время как для керогена диктионемовых сланцев оно не превышает 30.

В гидролизатах граптолитов, отобранных из сланцев, были обнаружены аргинин, глутаминовая кислота, глицин, оксипролин, аланин, пролин, валин, γ-аминомасляная кислота, фенилаланин, лейцин [169]. При помощи хроматографии на бумаге обнаружен также глюкозамин. Наличие небольших количеств глюкозамина в гидролизате граптолитов указывает на участие хитина в образовании органического вещества скелетов граптолитов. Вероятно, в граптолитах хитин был связан с белковой матрицей, подобно органической матрице современных моллюсков. Присутствие в исследованных грапотолитах аминокислоты оксипролина, а также высокий процент азота (3,15%) подтверждают животное происхождение органических остатков скелетов граптолитов. Однако относительно небольшое содержание аминокислот в граптолитах, сохранившихся в диктионемовых сланцах, свидетельствует о том, что в сланцах проходили интенсивно процессы преобразования органического вещества. Были также исследованы аминокислоты в гидролизатах граптолитов, выделенных из известковых валунов (ордовик), где процессы преобразования органического вещества проходили, видимо, значительно медленнее, чем в диктионемовых сланцах [346, 347, 560]. При этом найдено большое число аминокислот в гидролизатах граптолитов, однако не был найден глюкозамин, что послужило основанием отрицать участие хитина в скелетах граптолитов. В то же время в составе аминокислот найдены тирозин и фенилаланин, которые обычно легко разрушаются, и их присутствие в образцах древних организмов указывает на возможность контаминации за счет микроорганизмов более позднего геологического периода и даже за счет участия современной микрофлоры. Возможно, что отсутствие глюкозамина также связано с микробиологической деятельностью,

Участие аминосахаров в процессах кальцификации было также показано Дегенсом и др. [328] на примере изучения кальцификации скелета крабов. Исследователи отметили большое значение хитина и связанного с ним белка, а также участие таннина в процессах кальцификации

скелетов крабов. Необходимо отметить, что в настоящее время почти отсутствуют исследования, посвященные биохимическому и химическому изучению процессов минерализации опорных тканей растений. В то же время известно большое число морских растений, которые содержат минерализованные ткани. Их серьезное исследование имеет большое значение, так как эти растения часто принимают большое участие в процессах осадкообразования. По данным Левина [452], в водорослях Chlorophyta, Phaeophyta и некоторых представителях Charophyta находится арагонит. Для водорослей Chrysophyta charophyta характерен кальцит, для Cryptonemiales – смесь кальцита и арагонита. При этом процессы образования минеральных тканей водорослей пока еще не известны.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО СКЕЛЕТНЫХ ОСТАТКОВ ИСКОПАЕМЫХ ПОЗВОНОЧНЫХ

Во многих регионах земного шара обнаружены большие скопления остатков костей позвоночных в виде костных детритов (например, майкопские отложения), а также костных кладбищ животных древних эпох. Были обнаружены и описаны интинское ископаемое озеро в районе Коми АССР, захоронения остатков нижнепермских наземных позвоночных [84], позвоночных в пермских медистых песчаниках Западного Приуралья [110, 111], кладбище древних животных пермского периода на правобережье Камы в толще плотных песчаников [255], скопление костей мастодонтов и носорогов (верхний олигоцен) в урочище Кушук Казахской ССР, залегающих между линзами глинисто-алевритовых пород [153]. Кроме того, в осадочных породах встречаются отдельные остатки скелетов ископаемых позвоночных.

В настоящее время имеется достаточное число монографий и обзоров, посвященных биохимии органического вещества скелетных тканей современных позвоночных [220, 262, 330, 346, 486]. Скелетные ткани, так же как и раковины беспозвоночных, содержат органическую матрицу, в основном состоящую из белка коллагена и полисахаридов. В настоящее время довольно хорошо исследованы структура и свойства коллагена соединительных тканей позвоночных. Изданы материалы международного симпозиума, посвященного исследованию процессов кальцификации в живых организмах [299]. В 1967 г. вышел сборник "Trestise on collagen", в котором даны современные сведения о химии и строении коллагена. Издается журнал "Biomineralisation". Установлено, что в зависимости от положения организма в филогенетическом ряду изменяется как структура белков и полипептидных цепей, так и соотношение аминокислот в костях позвоночных [484, 486].

Л.И. Слуцкий [220] в своей монографии "Биохимия нормальной и патологически измененной соединительной ткани "дает сводную таблицу аминокислотного состава коллагенов скелетных тканей беспозвоночных и соединительных тканей позвоночных (табл. 18)

Белок коллаген по своему аминокислотному составу отличается от других белков наличием аминокислотного оксипролина и оксилизина.

Таблица 18

Аминокислотный состав коллагенов позвоночных и беспозвоночных
(среднее число остатков/1000 аминокислотных остатков)
(по Слуцкому [220])

Аминокислота	Коллагены*		Аминокислота	Коллагены*	
	позвоночных*	беспозвоночных**		позвоночных*	беспозвоночных**
Глицин	329,5	309,6	Оксипролин	90,5	76,9
Глутаминовая кислота	73,5	93,6	Треонин	20,6	50,0
			Лизин	28,2	76,9
Аспарагиновая кислота	48,0	77,1	Изолейцин	12,7	85,6
			Серин	39,1	19,8
Аргинин	48,4	45,2	Гистидин	5,2	3,8
Пролин	118,1	97,5	Метионин	6,9	5,4
Аланин	108,2	24,2	Оксилизин	6,6	13,3
Валин	21,4	37,0	Тирозин	3,6	–
Фенилаланин	14,3	9,3	Цистин	–	2,1
Лейцин	24,5	27,1			

*Среднее из 28 коллагенов позвоночных.
**Средние данные представителей 5 классов беспозвоночных.

Кроме того, он почти не содержит триптофана и гистидина и в малых количествах имеет цистин и тирозин. Глицин, пролин, оксипролин, аланин и глутаминовая кислота находятся в коллагене в наибольших количествах по сравнению с другими аминокислотами.

Оксипролин является типичной аминокислотой для коллагена. Часто по количеству оксипролина судят о количестве коллагена. Развитие и применение инфракрасной спектроскопии к изучению коллагена дали возможность более полно изучить структуру коллагена и коллагеноподобных полипептидов. При этом было показано огромное влияние пролина и оксипролина на спектральные свойства коллагена. При помощи ИК-спектроскопии можно установить денатурацию коллагена [324]. Оксипролин отсутствует в раковинах большинства моллюсков, однако он найден в некоторых моллюсках – Mytilus edulis, Alloleophora, Annolita, Edinodorinata и других, обнаружен в губках. Обычно растения не содержат оксипролин, но недавно он установлен в Santalum album [526].

В последнее время для исследования коллагена, желатины и эластина успешно применяют спектры комбинационного рассеянного света [350]. Коллаген не растворяется в воде, но при кипячении превращается в желатину, хорошо растворимую в воде. Коллаген составляет не только основную часть органического вещества костей, но является также главной составной частью подкожной и других соединительных (32 %), а таже эластических тканей (7 %).

При обработке костей минеральными кислотами неорганическая часть их растворяется, а оставшаяся органическая фракция (50 %)

состоит из коллагена и белка оссоальбумоида, который образует комплексы с мукополисахаридами, так называемые оссомукоиды. Неорганическая часть костей содержит кальций, фосфор и магний. Предполагается, что в костях фосфат кальция находится в виде оксиапатита, кристаллическая единица которого содержит молекулу $Ca(OH) \cdot Ca_4 \cdot (PO_4)_3$. Такие микрокристаллы образуются за счет действия клеток остеобластов, находящихся в костной ткани, в результате обмена в живом организме. Микрокристаллы при определенных условиях осаждаются на органическую субстанцию кости, нарастают и находятся в живом организме в динамическом равновесии. Макро- и микроскопическая структура формируется при участии органического вещества костей, главным образом волокон соединительных тканей, которые обеспечивают процессы осаждения кальциевых солей фосфатов и др. [262]. В зависимости от филогении изменяются как структура белков и полипептидных цепей, так и соотношение аминокислот в костях [484, 486].

Коллаген немлекопитающих отличается большой вариабельностью по сравнению с коллагеном млекопитающих, который более однороден [329]. Значительные колебания замечены в содержании пролина и оксипролина. В настоящее время известен аминокислотный состав коллагена рептилий, амфибий, рыб, а также кожи млекопитающих, костей и дентина зубов человека, крыс и других организмов [329, 330]. Коллаген позвоночных характеризуется высоким содержанием глицина, отсутствием цистина и триптофана. Предполагают, что глицин обеспечивает трехмерную структуру молекулы коллагена. Под действием ферментов пепсина и коллагеназы коллагены растворяются [486]. Доказано образование пептидов из коллагена под действием фермента проназы [430, 554].

Коллагены опорных тканей позвоночных связаны с углеводами, составляющими более 2 % от всей органической матрицы костей. В то же время в составе органической матрицы кальцифицированных тканей многих беспозвоночных углеводы составляют около 20 % [220, 346, 460]. При изучении многих остатков скелетов ископаемых позвоночных были обнаружены аминокислоты, а иногда даже белки. Как и в случае раковин ископаемых организмов, это объясняется хорошими условиями консервации органического вещества, защищенного известковыми и другими скелетными структурами от действия микроорганизмов, газового режима бассейна, условий захоронения в породах.

В 1954 г. Эйбелсон впервые опубликовал данные о присутствии аминокислот в трилобитах, в костях девонских рыб, в ископаемых органических остатках кальцифицированных тканей позвоночных разного геологического возраста [267]. В дальнейшем многие исследователи заинтересовались этими наблюдениями, и в настоящее время опубликовано значительное число работ, посвященных исследованию содержания аминокислот в скелетных остатках ископаемых животных организмов. Нужно отметить, что сохранение неизменившихся белков в костных остатках млекопитающих наблюдается крайне редко. К числу таких исследований относится обнаружение коллагена в ископаемых

рогах оленя 12 000 лет сохранности. Коллаген составлял 8,7 % от сухого веса рогов. При обработке 10 г рогов горячей водой было получено 249 *мг* желатины, которая по своему молекулярному весу не отличалась от желатины, извлеченной из свежих рогов. В препарате выделенной желатины найдено 12,9 % оксипролина. Желатина содержала 17,4 % N и 95 % C (от теоретически возможного количества) [521].

Викофф [583, 584] исследовал скелетные остатки позвоночных разного геологического возраста: олигоцена, плейстоцена, миоцена. При помощи рентгеноспектрального анализа ему удалось в большинстве случаев в шлифах обнаружить сохранившиеся волокна коллагена. Была также обнаружена ступенчатая деградация структуры белков костей в течение геологического времени [322, 466].

Фибры тканей коллагена, подобные современным, были обнаружены под электронным микроскопом в костях динозавра 80 млн. лет сохранности [485]. Подобные результаты были получены Хеллером [391, 392] при исследовании костей ископаемых животных из битуминозных сланцев. Им было замечено, что в местах, где апатит разрушен в результате внешних воздействий среды, коллагеновая структура имеет другие оптические свойства по сравнению с коллагенами современных костей.

Эйбелсон показал, что нельзя установить зависимость между содержанием аминокислот и геологическим возрастом исследованных образцов, и высказал мнение о том, что состав и количество аминокислот зависят от условий захоронения и дальнейшей истории органических скелетных остатков организмов. Им было обнаружено около 20 аминокислот в скелетных остатках животных олигоцена и миоцена [268, 269]. Состав аминокислот коллагена в костях и дентине млекопитающих плейстоцена был также определен Хо [394]. Аминокислоты обнаружены в остатках рыб, сохранившихся в сланцах [450], в конодонтах [284].

Представляет интерес исследование аминокислот в костном детрите из майкопских отложений [105]. Характерная особенность майкопских отложений Северного Кавказа – большое скопление в них остатков ископаемых рыб [6]. "Рыбные кладбища" хорошо описаны в ряде работ [222, 67]. В этих отложениях повсеместно наблюдаются разрозненные остатки рыб: позвонки, чешуи, кости, образующие местами скопления костного детрита в виде отдельных прослоев, а также встречаются скопления хорошо сохранившихся скелетов рыб. Содержание органического углевода в костных остатках колеблется от 0,1 до 5%. Максимальное количество органического вещества наблюдается в костных остатках, выделенных из пиритизированных глин, безалевритистых, лишенных донной фауны, т.е. из отложений, типичных для сероводородных фаций. В выделенных образцах органическое вещество концентрируется преимущественно по периферической части ископаемых костей. Костные остатки обрабатывались 5 %-ным раствором HCl при комнатной температуре, нерастворимые минеральные примеси (пирит, барит) удалялись центрифугированием в тяжелой жидкости (уд. вес 2,0). Средний элементарный состав полученного препарата

органического вещества следующий (в %): C – 71,2; H – 5,46; O – 15,94; S – 2,5; N – 4,9.

При кислотном гидролизе H_2SO_4 на поверхности гидролизата был обнаружен слой жироподобного вещества. После гидролиза 5 н. раствором H_2SO_4 были обнаружены следующие аминокислоты: глутаминовая кислота, глицин, аланин, пролин. Определен также глюкозамин методом Эльсона и Моргана. Переход в раствор аминокислот только после кислотного гидролиза указывает на то, что эти аминокислоты входят в состав ископаемого органического вещества костного детрита, отличающегося сложной химической структурой. В составе костного детрита обнаружены также остатки планктонных ракообразных, в которых сохранился хитин [105].

Интересным объектом для исследования являются зубы ископаемых животных. Наличие в зубах эмали, дентина, а также и цемента, покрывающего наружную поверхность корня зуба, создает исключительно благоприятные условия для сохранности органического вещества. Эмаль содержит 2 % воды и 1 % органического вещества (на сухое вещество), дентин содержит 25 % воды и 25 % органического вещества. Органическое вещество дентина – белок коллаген [262]. В последние годы японские ученые много внимания уделяли исследованиям органического вещества зубов как современных, так и ископаемых млекопитающих, в основном рода Proboscidea (хоботных) [352, 407, 408, 409]. При помощи электронного микроскопа показано, что волокна в дентине состоят из коллагена и коллаген пронизывает дентин, в то же время органическое вещество эмали, видимо, состоит из белка кератина [407]. Также было показано, что дентин зубов Elephas indicus (современных) и дентин Palaeloxodon (ископаемых) идентичны по своей структуре. Коллаген активно участвует в процессах кальцификации дентина так же, как и в костных тканях, при этом установлено действие ферментов [409]. Фудзивара исследовал аминокислоты в зубах ископаемых животных (7 видов) из рода Proboscidea (хоботных). Были исследованы ископаемые из плейстоцена и миоцена. При помощи биуретовой реакции показано наличие полипептидов и, возможно, белков в зубах ископаемых Proboscidea.

Палеобелок определен в яичной скорлупе динозавра [559]. В нем обнаружено высокое содержание глицина, серина и аланина. Содержание 16 аминокислот и исследование в электронном микроскопе привели к заключению о сходности белка яичной скорлупы динозавра с белковой матрицей яичной скорлупы современных птиц. Таким образом, можно заключить, что при благоприятных условиях консервации, в определенных геологических условиях, органическое вещество скелетных, костных тканей сохраняется довольно долго почти в неизменяемом состоянии. Это дает возможность биохимикам определить состав белка, углеводов и, пользуясь представлениями о видовой специфичности состава и соотношением этих соединений в скелетной ткани, определить место древнего организма в эволюционном ряду.

Индивидуальные соединения (аминокислоты, углеводы), обнаруженные в остатках ископаемых организмов, хорошо сохранившиеся в

геологических условиях, возможно, являются остатками первичного органического вещества этих организмов. Исследование этих органических соединений в ископаемых остатках организмов имеет большое геохимическое и геологическое а также эволюционное значение и может служить материалом для стратиграфических, палеонтологических заключений.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СОХРАННОСТИ И ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ В СКЕЛЕТНЫХ ОСТАТКАХ ИСКОПАЕМЫХ ОРГАНИЗМОВ

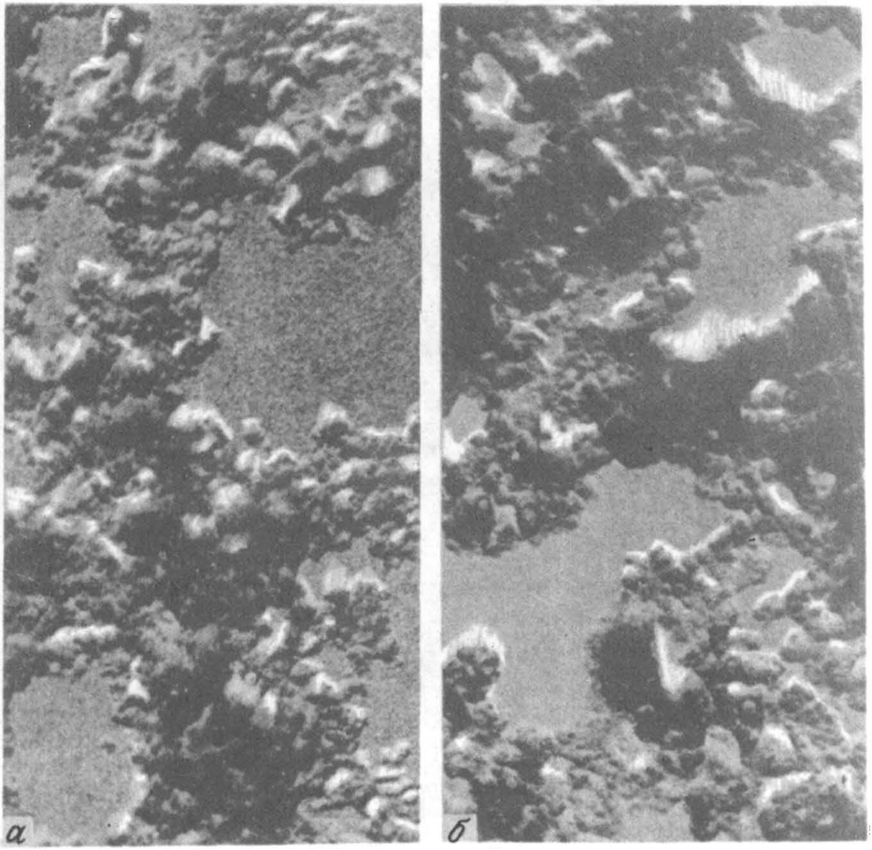
Еще в первых работах по изучению ископаемых остатков организмов Эйбелсон [268] высказывает мнение о том, что содержание аминокислот в остатках ископаемых организмов зависит от геологических условий, в которых они находились в породах. Однако при дальнейшем изучении содержания аминокислот в палеонтологических остатках и вообще в осадочных породах большинство исследователей обращают внимание в основном на качественный и количественный состав аминокислот без учета условий, в которых они захоронялись. Исследования последних лет показали, что огромное влияние на качественный и количественный состав аминокислот оказывают условия осадкообразования, диагенеза и катагенеза осадочных отложений [94–98]. Рядом исследователей было показано, что органическая матрица скелетных остатков ископаемых организмов подвергалась значительным химическим преобразованиям [94, 95, 106, 268, 322, 368, 585].

Исследования Грегуара [368] показали также изменения в структуре органической матрицы ископаемых организмов. Им были проведены исследования структуры органической матрицы раковин ископаемых и современных моллюсков после декальцификации при помощи электронной микроскопии. Оказалось, что структура конхиолина раковин обычно сохраняется достаточно хорошо, включая плиоцен, в то же время в древних раковинах замечены большие изменения в структуре органической матрицы. Грегуар исследовал более 150 видов ископаемых моллюсков, включая палеозой. Им было сделано более чем 7000 микрофотографий. Грегуар установил, что органическое вещество раковин наутилусов, отобранных из асфальтитовых песчаников Оклахомы, почти везде сохранило свою оригинальную архитектуру и первичный арагонит [364–369], хотя в некоторых случаях наблюдалось превращение арагонита в кальцит; при этом структура органической матрицы не изменилась [360, 367]. Следы первичной структуры органической матрицы обнаружены среди кристаллов кальцита в древних образцах раковин из ордовика. В то же время в раковинах из асфальта, подвергшегося выветриванию, структура органической матрицы значительно изменилась. В таких раковинах наблюдается появление дисковидных чечевицеподобных или сфероидных образований, корпускул. Эти изменения Грегуар и Флоркэн [347, 368] объясняют развитием процессов, которые произошли после отмирания организмов, и связывают их с диагенезом и метаморфизмом осадочных пород. Несмотря на измене-

ние структуры органических слоев раковин, отчетливо видна положительная биуретовая реакция, указывающая на присутствие полипептидов. Эта реакция была обнаружена даже после нагревания перламутрового слоя раковин при 800°С. Грегуар тщательно искал доказательства контаминации, но не обнаружил ее при просмотре слоя раковин в электронном микроскопе. Одним из основных факторов, влияющих на диагенез, является температура. В связи с этим Грегуар [368] провел серию опытов, в которых исследовал влияние температуры на изменение структуры органической матрицы раковины наутилуса и сравнивал со структурой ископаемых наутилусов. Был выделен перламутровый слой из раковин современных Nautilus macromhatus sowerby и Nautilus pumpilius L., который нагревали при температуре от 150 до 900°С без воды в присутствии кислорода или в условиях вакуума, в атмосфере азота, а также смешивая с морской водой и илом и кипятили в воде от 3 до 58 часов. Во всех вариантах опытов фрагменты перламутрового слоя декальцировали после нагревания, обрабатывали натриевой солью ЕДТА, центрифугировали и промывали. Было установлено, что при прогревании в присутствии кислорода воздуха (1-я серия) свыше 200°С перламутровый слой приобретает хрупкость, ломкость, при 500°С превращается в белый порошок. До 300° нагревания арагонит сохраняется, при 400° происходит его превращение в кальцит, при 600° обнаружено около 70 % окиси кальция, остальную часть составлял кальцит. При прогревании перламутрового слоя при 200° С и выше появляется сильный запах нефти, выделяются NH_3 и H_2S. При нагревании образцов в пределах 200–300°С часть органической матрицы окрашивается в красно-коричневый цвет, а при нагревании от 400°С и выше (приблизительно до 770° С) органическая матрица приобретает коричнево-черную окраску, что характерно для древних ископаемых раковин. Во всех образцах после нагревания (включая нагревание при 700°С), под микроскопом была видна положительная биуретовая реакция (хлопья разных оттенков фиолетового цвета).

На рис. 23–24 даны фотографии слоев органической матрицы после нагревания раковин ископаемых организмов и раковин современных моллюсков (снято в электронном микроскопе). Были установлены значительные изменения в структуре органической матрицы перламутрового слоя раковин после их нагревания. Оказалось, что при нагревании раковин в закрытых трубках без доступа кислорода произошло значительно меньше изменений в структуре органической матрицы по сравнению с ее структурой после нагревания при доступе воздуха. Установлено также, что после нагревания раковин при доступе воздуха аминокислоты разрушаются значительно быстрее. Структура органической матрицы очень мало изменяется после кипячения раковин с морской водой, илом и песком.

Далее было установлено, что микроструктура органической матрицы современных раковин после нагревания при высоких температурах очень похожа на микроструктуру органического вещества раковин ископаемых наутилусов. Например, структура органической матрицы раковин современного наутилуса, прогретая при 600° С на воздухе (рис. 23, *а*), сходна



Р и с. 23. а. Конхиолин перламутрового слоя наутилуса после нагревания раковины при 600°С на воздухе без воды. Появляются сфероидальные корпускулы. Увелич. 42 000. б. Наутилоид аммоноид, меловой период. Фрагменты остатка органического вещества перламутрового слоя после декальцирования. Есть сфероидальные корпускулы. Увел. 42 000 [368]

по строению со структурой аммоноидов мелового периода (см. рис. 23, *б*). Структура органического вещества раковины наутилуса из девона (рис. 24, *б*) близка по строению к структуре органической матрицы современного наутилуса, нагретой при 800° С на воздухе (см. рис. 24, *а*) или нагретой при 500° С с морской водой под давлением (см. рис. 24, *в*). После нагревания перламутрового слоя раковин свыше 800°С установлено полное исчезновение органического вещества. На основании проведенных опытов Грегуар делает заключение об исключительно высокой резистентности конхиолина, которая связана, с одной стороны, с плотной упаковкой органической матрицы между кристаллами минеральной части раковин, с другой стороны, с тем, что конхиолин, вероятно, связан прочными химическими связями с минеральной частью раковин. Исследованные структуры органического вещества раковин в электрон-

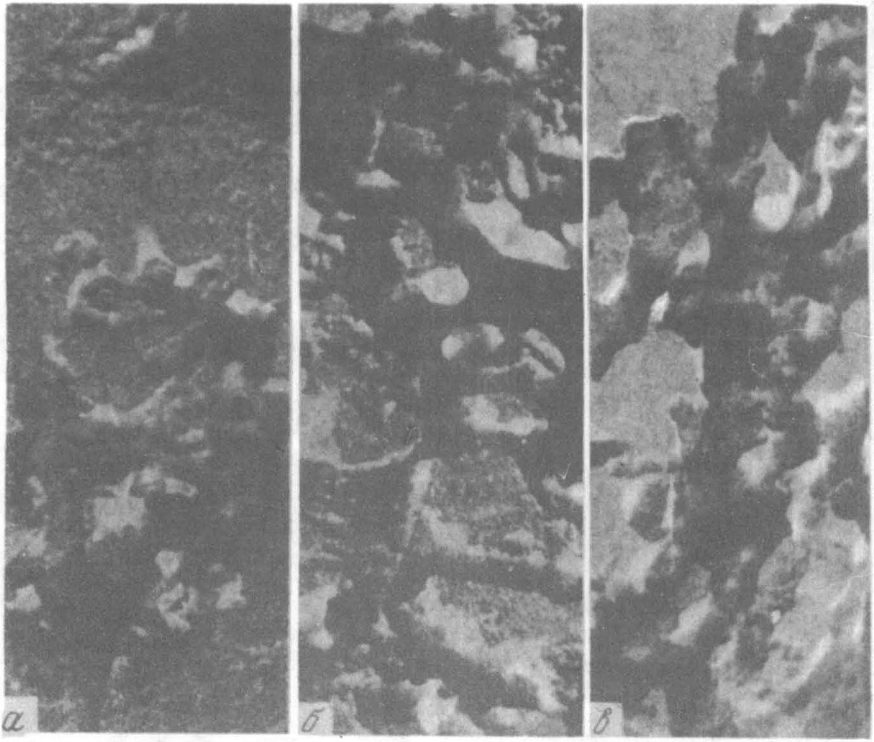


Рис. 24. а. Конхиолин перламутрового слоя наутилуса после нагревания раковины на открытом воздухе при 800°С. б. Наутилоид (Rutoceratidae sp.), нижний девон. в. Современный наутилус после нагревания раковины от 20 до 50°С в течение 5 *мин* под давлением 60 000 $кг/см^2$

ном микроскопе могут служить контролем для получения характеристики состояния органической матрицы, что ценно для эволюционных и филогенетических заключений. В то же время изменения, которые произошли в раковинах, связаны с диагенезом и метаморфизмом осадочных пород. Такого рода изменения органического вещества раковин ископаемых Грегуаром и Флоркэном были названы палеизацией [347, 368].

Изменения в структуре органического вещества современных раковин при нагревании, а также их сравнение со структурами органического вещества ископаемых раковин, обнаруженного после их декальцирования представляют большой интерес и дают возможность оценить влияние температуры и давления на преобразование органического вещества в геологических условиях. Необходимо иметь также сведения о том, как и в какой форме может сохраняться органическое вещество в ископаемых скелетных остатках организмов, какими путями шло преобразование его отдельных компонентов, а также органического вещества в целом. В последнее время Грегуар проводит свои исследо-

вания органической матрицы раковин под электронным микроскопом в сочетании с биохимическими анализами [297, 561]. В перламутровом слое раковин наутилоидов и аммоноидов, где установлено наличие неизмененной структуры матриц при помощи электронного микроскопа (30 образцов), было определено содержание аминокислот. Исследованы раковины разного возраста (включая девон). Во всех исследованных образцах раковин обнаружены аминокислоты и полипептиды. Содержание аминокислот в ископаемых раковинах отличается заметным снижением количества глицина и аланина и относительно повышенным содержанием глутаминовой кислоты, валина, лейцина, лизина и гистидина по сравнению с составом аминокислот конхиолина раковин современных наутилоидов. Авторы считают, что изменения в составе аминокислот в раковинах происходят на ранних стадиях диагенеза, в дальнейшем этот процесс приостанавливается. Они установили, что структура раковин моллюсков из четвертичного и мелового периодов являлась арагонитовой, раковин из юры – как арагонитовой, так и кальцитовой, а структура раковин моллюсков из перми и девона – кальцитовой. Во всех исследованных образцах раковин ископаемых моллюсков обнаружены полипептиды. Качественный состав аминокислот соответствует современным организмам, но, вероятно, связан с таксономическими различиями наутилусов и аммонитов.

Как показали Кеннеди и Хелл [432], арагонит в ископаемых раковинах часто сохраняется и арагонитовые скелеты встречаются в ископаемых организмах третичного периода – у двустворчатых моллюсков, гастропод, наутилусов, кораллов и других организмов. Авторы установили, что арагонит лучше сохраняется в тех раковинах, в которых есть включения кварца, пирита. При этом они показали, что природный арагонит скелетов организмов значительно устойчивее искусственного. Вероятно, органическая матрица скелетов организмов оказывает влияние на устойчивость, стабильность арагонита. Скорость превращения арагонита в кальцит зависит от каталитического влияния воды. Предполагают, что гидрофобная поверхность белковой части раковины оказывает защитное действие, препятствуя доступу воды к кристаллическим структурам раковины. Ранее было показано, что количество белковых соединений в раковине беспозвоночных, в частности моллюсков, уменьшается пропорционально увеличению геологического возраста вмещающих пород, а следовательно, и ископаемого организма [275–278, 346,347]. Однако часто мы встречаемся с тем, что в более древних раковинах содержится больше аминокислот, чем в раковинах организмов более молодого геологического возраста. Например, при изучении содержания белков в раковинах ископаемых организмов Акияма и др. [279, 280] установили, что общее содержание аминокислот в раковинах ископаемых миоцена выше, чем в раковинах плиоцена. Низкое содержание аминокислот в раковинах моллюсков плиоцена связано с плохими условиями сохранности этих организмов. Они также отметили, что очень малые количества аминокислот, часто встречающиеся в раковинах ископаемых организмов, требуют особой точности и чувствительности метода при их количественном определении; в

этом случае очень прогрессивен метод газовой хроматографии. Основываясь на представлениях многих авторов о том, что белки хорошо сохраняются в раковинах моллюсков, включая плейстоцен, мы исследовали белки раковин двустворчатых моллюсков (Bivalve) геологического возраста от 100 000 лет до 3 млн. лет [99]. Исследовано органическое вещество раковин трех видов современных и шесть образцов раковин родственных им ископаемых двустворчатых моллюсков: раковины современных двустворчатых моллюсков Unio tumidus (Retz), Unio pictorum J., Anadonta piscinalis L., которые собраны в пойменном озере, расположенном в долине реки Днестра (близ Тирасполя), раковины ископаемых двустворок, отобранные в том же районе из аллювиальных террасовых отложений Днестра. Эти отложения формировались в сходных геологических, литологических (пески, гравийники), фациальных (аллювиальные отложения русловой фации), геоморфологических (террасовые отложения) и гидрогеологических условиях. Очевидно, исследуемые нами раковины ископаемых двустворок в течение геологического времени находились в неблагоприятных для их сохранности условиях. Однако, несмотря на это, все раковины внешне очень хорошо сохранились, перламутровый слой не был поврежден. Исключение составляли раковины Bariosta davilai, геологический возраст которых около 3 млн. лет. Поверхность этих раковин была шероховатой, перламутровый слой потерял характерный блеск, раковины легко крошились. Из раковин моллюсков была выделена органическая матрица. Органическое вещество из раковин ископаемых моллюсков темной окраски, составляло 1/10, а иногда 1/100 и меньше веса органической матрицы раковин современных двустворок. Был определен элементный состав выделенного из раковин ископаемого органического вещества (в %):

	C	H	N	Зола
Современная раковина	48,71	7,28	6,3	0,0
Ископаемая раковина	38,45	8,41	Следы	75,70

Таким образом, установлено, что органическое вещество раковин уже в начальных стадиях геологического захоронения в определенных условиях подвергается значительным изменениям, на что особенно заметно указывает потеря азота, некоторое повышение количества водорода. Далее было показано, что качественный состав аминокислот в исследованных раковинах ископаемых двустворок подобен составу аминокислот в раковинах родственных им моллюсков, но аминокислоты находятся в очень малых количествах (слабые пятна на хроматограммах). Кроме того, в раковинах Bariosta d. (3 млн. лет геол. возраст), отличающихся почти полной потерей перламутрового слоя, были найдены только следы глицина, аланина и глутаминовой кислоты. В раковинах Crassiana crassa, найденных в поверхностных слоях аллювиального слоя, также обнаружены только глицин, аланин, глутаминовая кислота и лизин. Вероятно, здесь оказали влияние процессы выветривания. Органическое вещество, выделенное из раковин совре-

менных и ископаемых двустворок, было исследовано при помощи ИК-спектроскопии. Органическое вещество, выделенное из раковин ископаемых моллюсков, по характеру ИК-спектров значительно отличается от органической матрицы современных раковин (рис. 25). Несмотря на хорошую сохранность раковин и относительно молодой геологический возраст (от 100 тыс. до 3 млн. лет), белковые структуры претерпели значительные изменения.

Во всех образцах ископаемого органического вещества раковин слабо выражен амид 1, еще меньше и даже иногда отсутствует амид 2. Одновременно с этим в ископаемом органическом веществе раковин появляется достаточно четко выраженная полоса поглощения 1750^{-1} *см*, относящаяся к свободной СО-группе, а также полоса поглощения в области $1200-1300^{-1}$ *см*, относящаяся к колебаниям SiO-группы. Вероятно, кремний постепенно входит между слоями раковины из осадков. Этому соответствует высокая зольность препаратов выделенного нами органического вещества раковин, которые состоят из карбоната кальция. Вероятно, карбонат кальция при выделении органического вещества переходит в раствор и удаляется. В течение диагенеза и катагенеза действительно происходит силицификация окаменелостей и метасоматическое замещение первичного карбонатного скелета кремнеземом. Однако механизм этого замещения еще неизвестен.

Наблюдаемая нами почти полная потеря азота в исследованных раковинах двустворок подтверждает заключения, сделанные Хадсоном [403], основанные на исследовании большого количества раковин ископаемых и родственных им современных организмов. Он установил, что только 15–20 % общего количества органического вещества сохраняется в ископаемых раковинах, и показал, что в раковинах, включая юру и миоцен, сохраняется азот в количестве от 0,002 до 0,01 %, а отношение C/N возрастает до 90 (в современных раковинах C/N 7 или 8, а содержание азота – десятые доли процента). Им было также показано, что в перекристаллизированных раковинах азот отсутствует. Эти исследования дали основание Хадсону использовать содержание $C_{орг}$ в ископаемых раковинах для изучения диагенеза осадочных пород одновременно с изучением их минерального состава. Хо [394] также считает очень характерным для раковин относительно молодого геологического возраста содержание в них белка и рекомендует использовать этот показатель в качестве стратиграфического индикатора для региональной геологической корреляции. При этом он указывает на основные факторы, приводящие к разрушению белков в раковинах: влажность, температуру окружающей среды.

Таким образом, при исследовании раковин ископаемых двустворчатых относительно молодого геологического возраста показано, что при сохранении раковин в неблагоприятных условиях, несмотря на сохранившийся внешний хороший вид их, органическая матрица, расположенная между кристаллами карбоната кальция, подвергается значительным преобразованиям и в конце концов полностью разрушается. Это указывает на то, что необходимо очень осторожно подходить к оценке

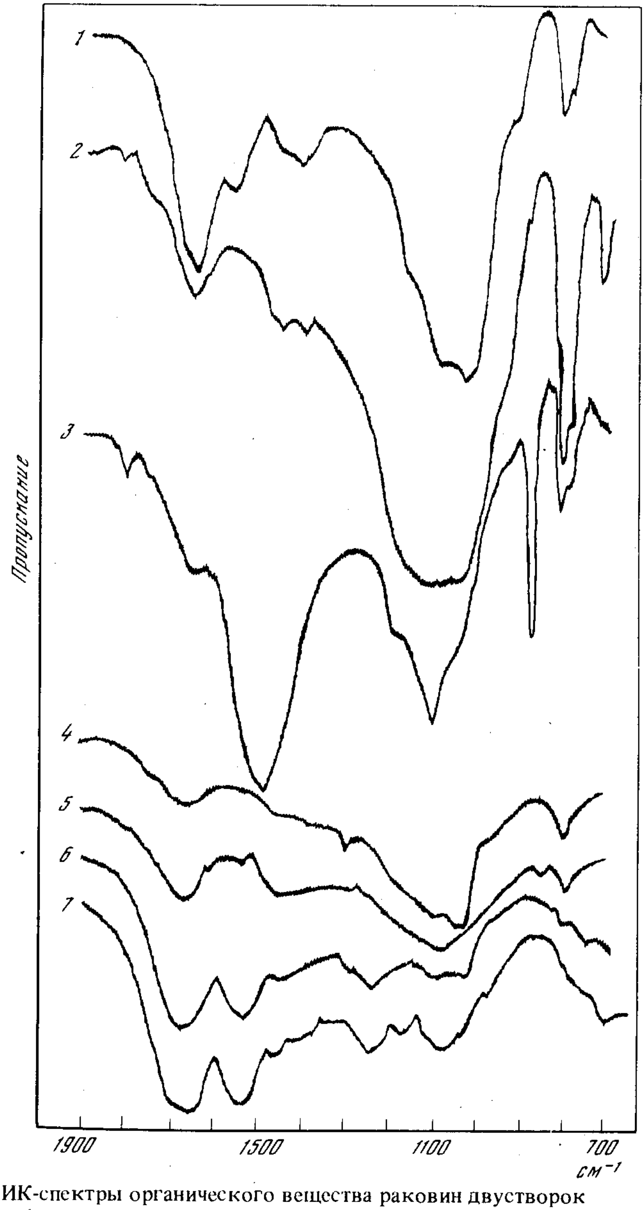


Рис. 25. ИК-спектры органического вещества раковин двустворок

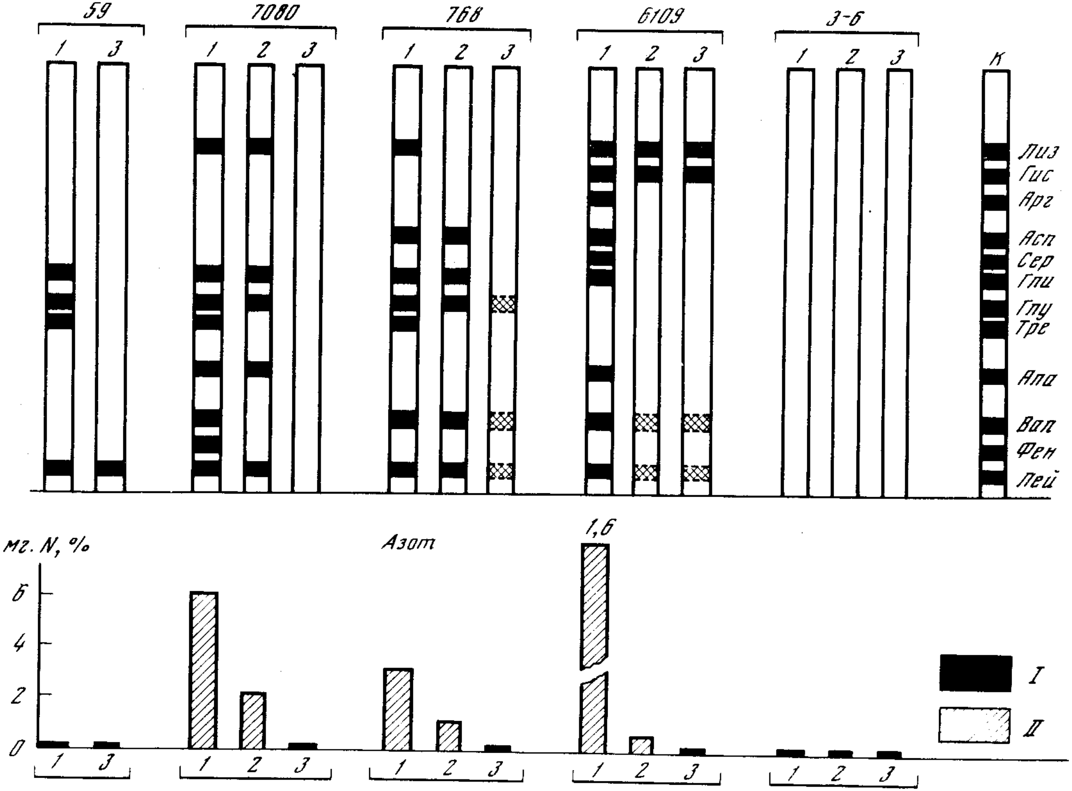
1 – Crassiana crassa, возраст 0,6 млн. лет (просяная балка); *2* – Crassiana crassa, 0,1 млн. лет; *3* – Crassiana crassa, 0,6 млн. лет; *4* – Bariosta davilai Par., 3 млн. лет; *5* – Crassiana crassa, 0,6 млн. лет (Тирасполь); *6* – Anadonta piscinalis L., современный белок раковины; *7* – Anadonta piscinalis L., периостракум современной раковины

количественного и качественного состава ископаемых организмов с точки зрения установления первичного состава аминокислот ископаемых организмов. Также очень осторожно нужно использовать данные о палеопротеине ископаемых раковин, которые Ч.М. Колесников предлагает для характеристики в палеолимнологии [129].

Влияние геохимических условий диагенеза и катагенеза на органическое вещество скелетных остатков ископаемых организмов было показано на примере изучения белемнитов, отобранных из разных пород, собранных в разных районах Советского Союза [108]. Было установлено, что в рострах белемнитов белок не сохранился, однако было найдено высокомолекулярное органическое вещество, по своим свойствам близкое к керогену осадочных пород, а также обнаружено небольшое количество веществ, по своим свойствам близких к гуминовым кислотам. В рострах белемнитов были найдены следы аминокислот более простого строения – глицин, аланин, глутаминовая кислота и др. [92]. Количество азота в белемнитах составляет тысячные, иногда сотые доли процента сухого веса раковины, в то время как азот аминокислот в раковинах современной, родственной им сепии (Sepia) составляет десятые доли процента от сухого веса раковины. В некоторых рострах белемнитов органическое вещество не сохранилось. При сравнении образцов ростров белемнитов одного и того же вида Belemnitella langei, но найденных в разных районах (в бассейне Эмбы и в Сумской области) обнаружено различное содержание аминокислот. В рострах другого вида белемнита Belemnella lanceolata, найденных в разных районах Саратовской области, также обнаружено различное содержание аминокислот. Это дает основание считать, что содержание аминокислот в рострах белемнитов не зависит от видовой принадлежности ископаемого организма. Аминокислоты почти не сохранились в рострах нижнемеловых белемнитов из Крыма, что, видимо, связано с неблагоприятными условиями сохранности органического вещества в породах. Полностью отсутствует органическое вещество, в том числе и аминокислоты, в рострах юрских белемнитов из перекристаллизованных известняков и песчано-глинистых отложений. Это подтверждает данные Хадсона [403] о том, что в раковинах ископаемых моллюсков, подверженных перекристаллизации, органическое вещество не сохраняется. В 5 из 30 исследованных белемнитов количество азота составляет от 7 до 17 *мг %*, содержится много аминокислот и присутствуют вещества, подобные гуминовым кислотам. Видимо, эти ростры белемнитов сохранялись в относительно благоприятных условиях, большая часть их была найдена в толще белого писчего мела. Можно предположить, что полная утрата органического вещества в рострах белемнитов должна свидетельствовать о коренном изменении их минерального и изотопного состава. Часто высокое содержание органического вещества в ископаемых остатках связано с контаминацией. Так, при исследовании ростров маастрихтских и нижнемеловых ростров белемнитов Спейт [524, 525] установил в 7 образцах присутствие 15–17 аминокислот (определения проведены Э. Дегенсом), в числе которых найдены такие химически нестойкие аминокислоты: орнитин, метионин, цистин. Веро-

ятно, исследованные ростры белемнитов имели следы действия современной микрофлоры и установленное содержание аминокислот не может характеризовать ископаемое органическое вещество белемнитов. Исследование органического вещества белемнитов представляет интерес в связи с тем, что изотопный состав кислорода белемнитов используют для определения палеотемператур древних морей. Найдин и Тейс [174, 175, 241] считают, что в процессе диагенеза не происходит существенного изменения в изотопном составе кислорода белемнитов. Такого же мнения придерживается Лоуенштам [454]. По данным Найдина и соавторов, в кальците ростров Belemnitella langei из верхнекампанского писчего мела Днепровско-Донецкой впадины и Прикаспийской впадины значение ^{18}O в рострах белемнитов изменяется от 0 до 0,4 %. В то же время значение ^{18}O в рострах Belemnella sumensis Bel. lanceolata из нижнего мела и нижнего маастрихта разных районов Русской платформы меняется от 0,4 до+0,75% [241]. Иными словами, нижние маастрихтские белемниты всегда обогащены ^{18}O по сравнению с белемнитами верхнего кампана. Эти группы белемнитов были заключены в толще писчего мела и находились в совершенно одинаковых условиях выветривания (характер обнаженности вмещающих пород, действие грунтовых вод и т.п.). Ростры белемнитов, находившиеся в неблагоприятных условиях сохранности, в процессе диагенеза теряют характерное для них отношение $^{18}O/^{16}O$ [241]. Например, подобный процесс происходит при окремнении ростров. Большая часть исследованных нами ростров, видимо, не подвергалась перекристаллизации и другим коренным изменениям минерального состава. На основании этого мы предполагаем, что органическое вещество неповрежденных ростров белемнитов является, по-видимому, продуктом преобразования белков и полисахаридов, находившихся в раковинах при жизни древних организмов.

Ранее нами было показано, что в разных частях арагонитовой раковины современной сепии Sepia pharaonis содержится различное количество органического вещества. В связи с этим мы исследовали содержание аминокислот собственно в ростре и в пленке, очевидно, являющейся остатком конотеки, которая выстилает стенки альвеолярной полости. Оказалось, что содержание аминокислот в альвеоле и собственно в рострах практически одинаково. Однако изотопный состав кислорода в них существенно различен. Очевидно, ростры сохраняют первичное отношение изотопов, а в альвеолярной части, соприкасавшейся со вмещающими породами, это отношение нарушено. Было бы преждевременным сделать окончательный вывод о том, что обе части раковины белемнита не различались по количеству аминокислот. Возможно, что в процессе диагенеза происходит некоторое распределение их в обеих частях раковины белемнита. Вероятно также, что содержание аминокислот должно существенно изменяться в поверхностных частях ростров и в тех участках ростров, где не наблюдается компактного сложения карбоната кальция, что совпадает также с изменением изотопного состава кислорода. Наиболее высокое содержание азота обнаружено во внутренней части ростра; в поверхностных слоях ростра содержание



Р и с. 26. Содержание азота и состав аминокислот в белемнитах и вмещающих породах

59.7080, 6109 и 3–6 образцы белемнитов, *1* – белемнит; *2* – порода около белемнита; *3* – порода в 10 см от белемнита; I – положение аминокислот на хроматограммах: II – азот аминокислот. Остальные условные обозначения (*Лиз*, *Гис* и др.) см. рис. 19

азота значительно меньше. В осевой части ростра, где кристаллы карбоната кальция не соприкасаются плотно друг с другом, азот не обнаружен.

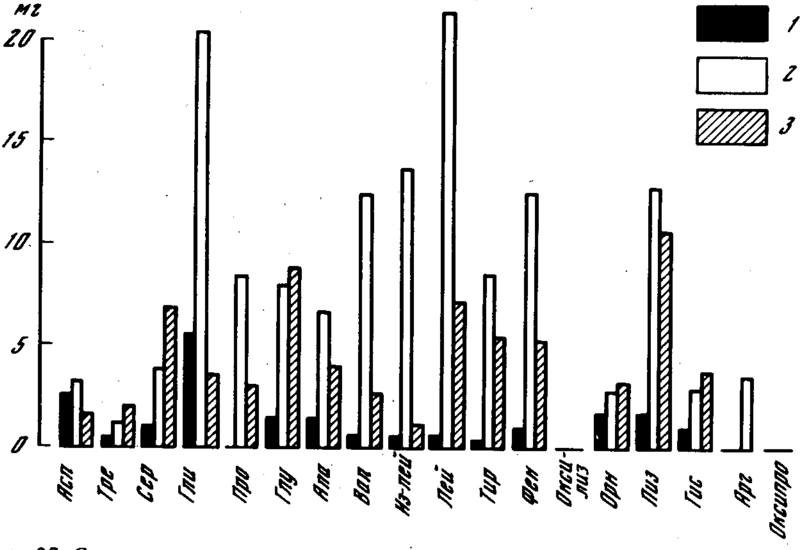
Таким образом, количество органического вещества белемнитов дает представление о сохранности их минерального состава и отношения $^{18}O/^{16}O$. Однако в условиях, неблагоприятных для сохранения органического вещества раковин, возможно его разрушение, хотя минеральная часть раковин может сохраниться. Например, Хадсон [403] показал, что в отложениях четвертичных террас в полузасушливых районах, где создались окислительные условия среды, органическое вещество раковин почти не сохранилось, но минеральная часть их оставалась в хорошем состоянии. В то же время в юрских сланцах в условиях анаэробной среды органическая часть раковины сохранилась, а карбонатная часть ее оказалась значительно разрушенной. Таким образом, исследование содержания аминокислот в рострах белемнитов юры и мела дает материал для представления о диагенезе как органического вещества древних организмов, так и об условиях диагенеза и дальнейшей геохимической истории вмещающих осадочных отложений.

По мнению Хо [394], гидролиз природного белка в раковинах ископаемых моллюсков во многом зависит от влажности и температуры. Насыщение раковины водой приводит к гидролизу органического вещества раковины довольно быстро (реакция 1-го порядка). Автор также придает огромное значение влиянию климата на состояние белков в раковинах. Он предлагает использовать в стратиграфии сведения о содержании белков и аминокислот в раковинах, так как, по его мнению, существует корреляция между геологическим временем захоронения и степенью разрушения белка в ископаемых раковинах. О влиянии температуры и давления на превращение конхиолина раковин в течение геологического времени сообщали также Фосс-Фоукарт и Грегуар [562, 563].

Предполагают, что возможна некоторая диффузия аминокислот из скелетных остатков во вмещающие породы [106, 269, 284]. В связи с этим нами были приведены определения аминокислот в рострах и в породах, непосредственно прилегающих к рострам (рис. 26). На основании данных рис. 26 можно сделать заключение о том, что аминокислоты достаточно хорошо сохраняются в рострах. В то же время можно предположить возможность некоторой диффузии аминокислот во вмещающие осадочные породы. Установлено также, что ростры, сохранившиеся в мергелях, не содержат аминокислот. При этом установленно, что изотопный состав кислорода ростра $\delta = -0{,}15$, а породы $\delta = -1{,}67$ %.

Эйбелсон [268] считает, что нерастворимый природный белок раковин в результате фоссилизации преобразуется и появляется часть нерастворимого в воде белка. В результате природного гидролиза образуются свободные аминокислоты, которые вымываются из раковины вместе с грунтовыми водами, а водно-нерастворимая часть остаточных белков и пептидов остается в раковинах.

Армстронг и Тарло [284] обнаружили диффузию аминокислот из скелетных остатков ихтиозавров (юры и девона) во вмещающие поро-



Р и с. 27. Содержание аминокислот в ископаемых костях ихтиозавра и во вмещающей породе (из 5 г образца) [284]

1 – ископаемые кости ихтиозавра; *2* – порода в непосредственной близости от костей; *3* – порода на расстоянии 0,5–2 *см* от костей. *Асп* – аспарагиновая кислота; *Сер* – серин; *Гли* – глицин; *Про* – пролин; *Глу* – глутаминовая кислота; *Ала* – аланин; *Вал* – валин; *Изолей* – изолейцин; *Лей* – лейцин; *Тир* – тирозин; *Фен* – фенилаланин; *Оксгелиз* – оксилизин; *Орн* – орнитин; *Лиз* – лизин; *Гис* – гистидин; *Тре* – треонин; *Оксипро* – оксипролин; *Арг* – аргинин

ды (рис. 27). Согласно данным, представленным на рис. 27, общее количество аминокислот в слоях осадочной породы, расположенной непосредственно около костных остатков, значительно больше, чем количество аминокислот в ископаемых костях ихтиозавра. Авторы считают, что отдельные аминокислоты – глутаминовая кислота, валин, изолейцин, тирозин, фенилаланин и лизин, найденные в относительно высоких концентрациях во внутренней зоне пород, находящейся в непосредственном окружении около остатков ископаемых костей, выделялись из костей в породу. В то же время аминокислоты треонин, серин, орнитин и гистидин, которые обнаружены в более высоких концентрациях в части пород, расположенных несколько дальше от ископаемых костей, должны были бы поступать в ископаемые кости и, по мнению авторов, их природа связана с другими организмами, присутствующими в породах. Авторы считают, что процесс диффузии аминокислот, образовавшихся при распаде органического вещества, является одним из процессов, составляющих фоссилизацию органического вещества. В связи с этим они считают необходимым все заключения об органических компонентах ископаемого материала делать с учетом сведений о вмещающих осадочных породах.

Доказательством влияния геохимических условий захоронения, осадкообразования и дальнейшего диагенеза пород на сохранность

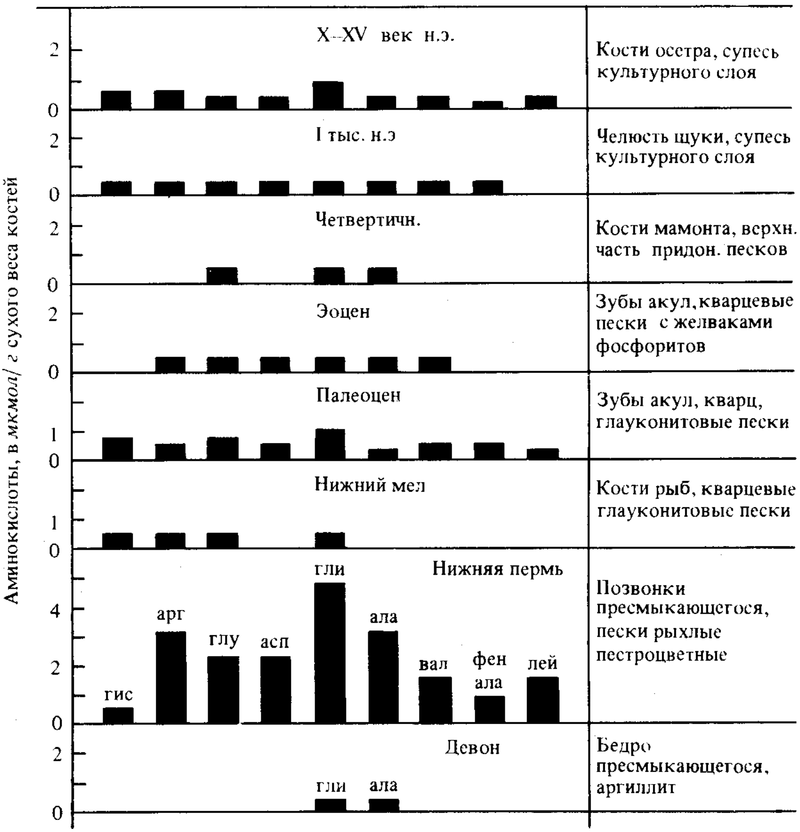


Рис. 28. Содержание аминокислот в костях ископаемых позвоночных

органического вещества в скелетных остатках позвоночных служат исследования содержания аминокислот в ископаемых остатках разного геологического возраста [91, 100]. Было исследовано содержание аминокислот в 15 образцах костных остатков рыб, пресмыкающихся и млекопитающих разного геологического возраста (от девона до современных), найденных в разных осадочных отложениях. Результаты определения состава аминокислот в гидролизатах представлены на рис. 28. Наибольшее количество и набор аминокислот были обнаружены в позвонках верхнепермских пресмыкающихся из района г. Вязников Владимирской области, а также в зубах верхнепалеоценовых акул из осадочных пород близ Камышина Саратовской области и в костях осетра, найденных в культурном слое XV в. в районе г. Казани. Кости верхнепермских пресмыкающихся из-под Вязников залегали в рыхлых несцементированных песках. В этом районе были обнаружены кости очень хорошей сохранности, превосходящей все другие пермские местонахождения ископаемых позвоночных СССР [110, 111]. Можно

предположить, что в несцементированных песках этого района не было достаточно хороших условий для развития микроорганизмов, что обеспечило условия для хорошей консервации ископаемого органического вещества в ископаемых костях. Среди песчаных отложений были также захоронены кости нижнетриасовых пресмыкающихся (Оренбургская обл.), но в них было найдено мало аминокислот. Эти пески несут на себе следы некоторой цементации, а кости встречаются на участках, конкреционно сцементированных окислами железа. Зубы акул из района Камышина, отличающиеся высоким содержанием аминокислот, также были найдены среди рыхлых песков без заметных следов преобразования. В то же время зубы акул из Северного Приаралья, приуроченные к участкам вторичной фосфатизации, содержали очень малое количество аминокислот. Кости, сохранившиеся в глинистых отложениях, обеднены органическим веществом. К ним относятся чешуя рыб из девонских пестроцветных глин Русской платформы (аминокислоты отсутствуют), а также кости пресмыкающихся из нижнепермских аргиллитов Казахстана. В костях, длительное время находившихся на дне современных водоемов, аминокислоты также не сохраняются. Например, в костях мамонта, обнаруженных на дне Азовского моря, и в слуховой кости китообразных, поднятой при тралении дна Тихого океана, аминокислоты полностью отсутствуют. Не обнаружены также аминокислоты в костных остатках девонских рыб. Таким образом, процессы вторичного перераспределения материала вмещающих пород, например, образование конкреций и переотложение костного детрита, а также окислительная среда в некоторых районах современных водоемов способствуют разрушению органического вещества как современных, так и ископаемых скелетных остатков. В костных остатках, захороненных в одно и то же геологическое время, но сохранившихся в различных геологических и геохимических условиях, состав и количество аминокислот различны. Однако для всех ископаемых остатков костей, содержащих органическое вещество, характерно наличие определенных аминокислот наиболее простого состава (глицина, аланина, лейцина, валина, аспарагиновой и глутаминовой кислот, реже – треонина). Эти аминокислоты отличаются наибольшей химической устойчивостью [269].

На основании рассмотренных результатов, полученных разными авторами, становится очевидным, что геологический возраст остатков древних организмов не является решающим для сохранности и преобразования органического вещества костных остатков. Качественный и количественный состав аминокислот в ископаемых костных остатках больше зависит от геологических и геохимических условий захоронения и дальнейшего процесса преобразования осадочных отложений.

Иногда возможно сохранение органического вещества в виде остатков коллагена не только в условиях консервации в костных тканях. Таким является исследованный нами углефицированный палеонтологический образец из коллекций палеонтологического музея АН СССР [88, 91, 169]. Образец представлял собой крупный кусок глинистой породы,

имеющий форму головы животного, покрытый сверху тонкой выпуклой чешуйчатой углефицированной пленкой. Этот образец был найден Ю.Н. Приходько в отложениях верхневоркутской свиты кунгурского яруса. В этом районе открыта так называемая интинская фауна позвоночных нижнепермского периода [130, 131]. Здесь обнаружены значительные скопления остатков рыб, земноводных и пресмыкающихся. Геологическое описание этого района дано Г.А. Дмитриевым [84]. Он описывает большие скопления остатков древнейших наземных позвоночных (живших около 200 млн. лет назад), найденных в шахтах около Инты. В угольной шахте, где обнаружена естественная коллекция остатков древних животных, имеется область, состоящая из углистых сланцев, отложений бывшего заболоченного озера. По представлениям Г.А. Дмитриева, это озеро продолжало существовать еще в период роста торфяника, из которого образовался пласт угля. Следовательно, это случай захоронения небольшого озерного бессейна в торфянике далекого прошлого. И.А. Ефремов определил среди остатков древних животных интинского озера наличие земноводного из группы панцирноголовых амфибий и выделил новое семейство интазухид – семейство интинских крокодилов. Найденный образец с углефицированной пленкой, по определению Е.Д. Конжуковой, относится к части головы крупного нижнепермского земноводного, предположительно относящегося к семейству Intasuchidae (жившего более 200 млн. лет назад). Верхняя часть образца – углефицированная пленка представляет собой мумифицированную кожу земноводного.

Образец, предоставленный нам для химического анализа, представлял собой тонкую углефицированную корочку (вес – 0,1 *г*, размер образца – около 1 $см^2$), черного цвета. На верхней стороне образца хорошо виден чешуйчатый выпуклый рисунок, на нижней стороне образца – остатки глинистой породы [88]. Основная часть образца обрабатывалась попеременно 2%-ным раствором NaOH (2 часа) и пергидролом (1 сутки) при комнатной температуре. Операция проводилась 3 раза. При этом произошло расслоение образца на 2 части. От верхнего углефицированного черного слоя отделилась очень тонкая пленка золотисто-коричневого цвета с темно-коричневыми включениями. Верхний черный углефицированный слой твердый, хрупкий. Нижний золотисто-коричневый слой в сухом виде хрупок, но в воде теряет хрупкость, становится гибким и эластичным, как обычная кожа. Возможно, что верхний углефицированный слой образовался из эпидермиса кожи и сохранил ее рисунок. Хорошо сохранившийся нижний золотисто-коричневый слой мог в прошлом представлять собой дерму (соединительную ткань), состоящую из пигментных клеток. Включения коричневого цвета могли образоваться из кожных желез, которыми богата кожа земноводных. Как известно, дерма современных животных состоит из коллагена. Коллаген, относящийся к белкам опорных тканей, очень устойчив к химическому и биологическому воздействию. Был определен элементный состав верхнего и нижнего слоев ископаемой кожи (в %):

	C	H	N	Зола
Верхний углефицированный слой	48,89	5,105	2,44	30,38
Нижний золотисто-коричневый слой	66,37	8,32	4,00	5,58

Как известно, элементный состав всех белковых веществ колеблется очень незначительно и количество углерода в среднем составляет около 50 %. На основании данных по элементному составу очевидно, что в ископаемой коже не сохранился белок коллагена. На это указывает высокое содержание углерода (66,37 %), повышенное количество водорода (8,32 %) и малое количество азота (4,0 %). Рентгено-структурное исследование нижнего слоя показало, что он является рентгеноаморфным. Верхний углефицированный слой кожи по своему элементному составу значительно отличается от углей, торфов и сланцев по содержанию азота. После гидролиза как целого куска ископаемой кожи, так и нижнего ее слоя обнаружены следующие аминокислоты: глутаминовая кислота, глицин (в значительных количествах), аланин, пролин, валин, лейцин и одно неидентифицированное пятно, расположенное выше аминокислот. Ничтожно малое количество исследованного образца не позволило провести количественные определения аминокислот.

Образование углефицированного слоя в ископаемой коже из эпидермиса, богатого белками и полисахаридами, изменение элементного состава этого слоя, а также нижнего слоя, который образовался из дермы, наличие очень небольшого числа аминокислот после гидролиза указывает на то, что ископаемая кожа подверглась значительным превращениям в течение геологического времени. В глинистой породе кожа находилась в анаэробных условиях, она не подвергалась полному распаду, при этом сохранившиеся два слоя претерпели значительные превращения. Нижний коллагеновый слой изменился меньше, он сохранил эластичность и гибкость, светлую окраску. Это объясняется необыкновенной химической и биологической устойчивостью коллагена, который разрушался значительно медленнее, чем обычные белки. Нижний слой был надежно защищен от внешних воздействий верхним углефицированным слоем кожи, образовавшимся из эпидермиса. Верхний слой претерпел значительные превращения, стал углефицированным.

На основании изложенного можно сделать очень важный вывод о том, что изучение ископаемого органического вещества скелетных и других остатков организмов в связи с изучением характера вмещающих пород и условий сохранности ископаемых может оказать помощь в решении некоторых вопросов геохимии осадочных образований. Эти данные важны при изучении истории осадконакопления и диагенеза осадочных пород, процессов миграции и концентрации рассеянных элементов органическим веществом ископаемых костей, в стратиграфии. Одним из наиболее сложных вопросов является выяснение причин долгой сохранности аминокислот в скелетных остатках ископаемых организмов, в древних осадочных породах. Большое влияние на представления о причинах сохранности аминокислот в ископаемых

организмах (главным образом в раковинах) оказали исследования Эйбелсона термической стабильности аминокислот [268, 269]. Эта теория быстро приобрела известность и послужила поводом для широкого изучения аминокислот в разнообразных геологических органогенных объектах. Термическая устойчивость аминокислот изучалась Эйбелсоном при температурах от 220 до 500°С в атмосфере азота. На примере поведения аланина автор показал степень разрушения аминокислот в зависимости от температуры. Как указывает Эйбелсон, реакция разрушения аланина – это реакция 1-го порядка и на основании теории Аррениуса можно представить кинетику этого процесса следующим образом: $K=Ae^{-E/RT}$, где A – предэкспоненциальный или частотный фактор, E – энергия активации, T – абсолютная температура, R – газовая постоянная.

Экстраполяция полученных данных показала, что растворы аланина при комнатной температуре в условиях опыта могут быть устойчивыми в течение миллиарда лет. Ускорение реакции разрушения аланина зависит от температуры. При 120° большая часть аланина должна исчезнуть через 1000 лет, а при 250° разрушение происходит через несколько часов. Аналогичные исследования были проведены автором с другими аминокислотами. Он установил, что наиболее стабильные аминокислоты – аланин, γ-аминомасляная кислота, глутаминовая кислота, глицин, изолейцин, лейцин, пролин, валин. Менее стабильны треонин, лизин, тирозин, фенилаланин, быстро подвергался разрушению при нагревании также серин. Аспарагиновая кислота разрушалась до образования яблочной кислоты. Эйбелсон установил, что химическая устойчивость многих аминокислот связана с высокой температурой плавления. Например, температура плавления аланина – 237°С, аспарагиновой кислоты – 270°С, глицина – 280°С, глутаминовой кислоты – 249°С, изолейцина – 284°С, лейцина – 337°С, валина – 315°С.

Термическую устойчивость аминокислот Эйбелсон связывает с химической устойчивостью их в течение геологического времени. По его мнению, аминокислоты с высокой термической устойчивостью сохраняются дольше в ископаемом органическом веществе. На основании проведенных исследований Эйбелсон считает возможным использовать аминокислоты в качестве геологического термометра. Такой высокой устойчивостью в течение геологического времени отличаются также порфирины [268]. Поволедо и Валлентайн [494, 557, 558] продолжили экспериментально исследования Эйбелсона и рассчитали уравнение Аррениуса для ряда других аминокислот (0,01 М водных растворов):

Пироглутаминовой кислоты	$K = 2\cdot10^{9}\cdot e^{-35800/RT}$
Фенилаланина	$K = 1{,}7\cdot10^{8}\cdot e^{-30800/RT}$
Треонина	$K = 1{,}8\cdot10^{12}\cdot e^{-33760/RT}$
Серина	$K = 3{,}9\cdot10^{9}\cdot e^{-29350/RT}$
Пролина	$K = 1{,}5\cdot10^{12}\cdot e^{-42400/RT}$
Лейцина	$K = 1{,}7\cdot10^{12}\cdot e^{-45200/RT}$
Аргинина	$K = 1{,}2\cdot10^{5}\cdot e^{-19800/RT}$

Используя эти уравнения и уравнения, полученные Эйбелсоном, авторы предполагают, что можно рассчитать геологический возраст,

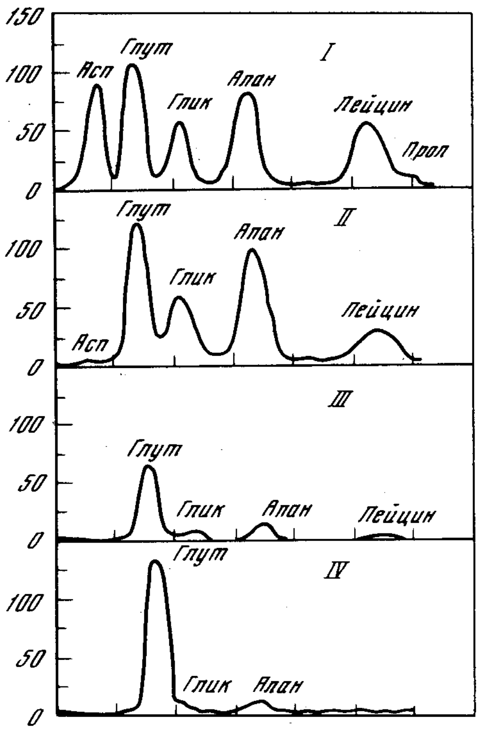
введя поправку на температуру от 10 до 100°С; геологическое время можно исчислять от 0,1 млн. до 5000 млн. лет. Однако авторы, считая возможным введение этого метода в геотермометрию, ракомендуют осторожно относиться к такому методу расчета, так как в природе существует значительное число дополнительных факторов, влияющих на сохранность аминокислот. Таким образом, ряд исследователей [268, 269, 494, 557, 558] считают, что изменение содержания аминокислот в ископаемых раковинах и древних осадках в течение геологического времени, а также в современных [536] основано на свойствах химической стабильности свободных аминокислот. Нам кажется, что можно лишь частично согласиться с представлениями Эйбелсона, Валлентайна и других исследователей о том, что аминокислоты, найденные в ископаемых раковинах, сохранились в результате их термостойкости и связанной с этим их химической устойчивости. Действительно, в большинстве случаев в древних раковинах обнаруживают лишь несколько аминокислот, наиболее химически устойчивых, например, аланин, глицин, лейцин, валин. Однако эти аминокислоты обнаруживают обычно лишь после гидролиза 6 н. HCl, что является доказательством того, что эти аминокислоты находятся в скелетных остатках ископаемых не в свободном, а в связанном состоянии. Кроме того, часто обнаруживают в значительных количествах такие аминокислоты, как серин, треонин, лизин, которые не обладают значительной термической устойчивостью. Все это указывает на определенную односторонность теории, предложенной Эйбелсоном, и на наличие более сложных процессов преобразования органического вещества раковин.

Ранее было установлено [253], что под действием температуры происходит превращение вещества, сопутствующего как реакциям разложения, так и полимеризации. Нестабильными группировками являются:

$=C(OH)_2$, $-C(OH)_3$, OH–C–OH, $=C(NH_2)_2$, $HO-C-NH_2$, HO–C–Cl
C (NHOH)$_2$ C (NHOH)$_2$ =C(CO$_2$H)$_2$

Осмоление, наблюдающееся при нагревании органических соединений выше температуры плавления, связано с присутствием следующих группировок: –N=P=N–, –N=C=N–, =C=C–CO–, –C=C=C=C–. Самоосмоляющейся группировкой является –C=C– (с =C при каждом атоме), превращающаяся в C=C–CO–C=C– (с =C). При термическом разложении аминокислот огромное значение имеет положение аминогруппы в молекуле. α-Аминокислоты при термическом разложении теряют CO_2 и H_2O. Скорость и метод нагревания влияют на течение пиролиза. Так, при быстром нагревании преобладает реакция декарбоксилирования, при постепенном нагревании – реакция дегидратации, приводящая к образованию деривата пиперазина (с выходом около 70 %).

Для исследования химической устойчивости аминокислот в геологических условиях Валлентайн [557, 558] использовал пиролиз аминокислот с последующим гидролизом продуктов пиролиза и определением аминокислот в гидролизатах. Валлентайн показал, что в процессе

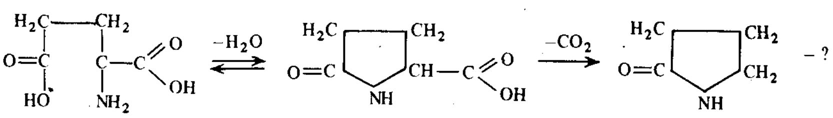


Р и с. 29. Содержание аминокислот в гидролизатах после нагревания смеси [556]

I – без нагревания; *II* – 1 день, 250°С; *III* – 4 дня, 250°С; *IV* – 21 день, 250°С

пиролиза происходит уменьшение количества одних и увеличение других аминокислот (рис. 29). При этом происходит превращение аминокислот: из глицина образуется метиламин, из аланина – этиламин, из серина – глицин, аланин, этаноламин, из метионина – глицин, аланин. Аспарагиновая кислота образует только аммиак и яблочную кислоту; пролин и оксипролин не образуют продуктов, дающих положительную реакцию с нингидрином. При пиролизе лейцина никаких других аминокислот не образуется. После пиролиза аргинина обнаружены аммиак, орнитин, пролин, а также одно неидентифицированное азотсодержащее соединение, идущее на колонке после аргинина. Разрушение лизина при 249° и 216°С идет по первому порядку кинетической реакции, но при 200° и 174°С процесс идет какими-то другими путями. Лизин разрушается при пиролизе и во всех случаях скорость его разложения снижается как функция времени. При пиролизе лизина никаких других аминокислот не образуется, определяют лишь остатки лизина и аммиак.

В результате пиролиза водного раствора глутаминовой кислоты при 200°С в течение 1 часа происходит ее разрушение с образованием пирролидона [494]:



Глутаминовая кислота — Пироглутаминовая кислота — Пирролидон

Скорость реакции зависит от концентрации водородного иона в границах от pH 3,0 до 7,0. При пиролизе глутаминовой кислоты в других условиях образуется α-аминомасляная кислота. В результате пиролиза при 212°С наиболее стабильным оказался пролин.

Нами был проведен пиролиз смеси аминокислот в закрытых ампулах в отсутствие кислорода, при температуре 170–180°С в течение 8 часов. Для пиролиза были взяты 0,01 *М* растворы валина, треонина, аргинина и серина [99]. В гидролизате после пиролиза обнаружено значительное уменьшение количества аргинина, треонина и серина (эти аминокислоты отличаются слабой термостойкостью). В то же время было обнаружено появление глицина, увеличение количества аланина. Количество валина осталось без изменения, что объясняется его высокой термостойкостью при этой температуре. На основании опытов, проведенных Валлентайном и нами, можно сделать заключение, что глицин образовался в результате гидролиза полимера, полученного при пиролизе из треонина, а увеличение количества аланина связано с превращением серина при пиролизе.

Несомненно, опытные исследования пиролиза аминокислот открывают большие возможности для оценки первичного органогенного происхождения аминокислот в древних осадочных отложениях, включая докембрий. Так, результаты пиролиза отдельных аминокислот и их смесей привели Валлентайна к мысли о том, что аминокислоты в процессе диагенеза осадочных пород испытывают превращения, подобные превращениям их во время пиролиза. Он предполагает, что часть глицина, пролина и аланина, а также γ-аминомасляной кислоты, обнаруживаемых в ископаемом материале, может быть не первоначального присхождения, а накапливаться в процессе диагенеза за счет превращения других аминокислот. Высокая стабильность пролина и лейцина при пиролизе совпадает с длительной сохранностью этих аминокислот в ископаемых органических остатках, в осадочных породах (свыше 50 млн.лет).

Джонс и Валлентайн [425, 557, 558] применили пиролиз для изучения преобразования аминокислот в современных и ископаемых раковинах. В гидролизатах после пиролиза ими были обнаружены лишь следы термически неустойчивых аминокислот – гистидина, треонина, серина и установлена заметная сохранность глицина, аланина. Подобные этому исследования были проведены также Хейром. Было также показано, что чем больше геологический возраст раковин, тем меньше разница в количестве аминокислот в раковинах до и после пиролиза (табл. 19) [384, 387]. Было установлено значительное снижение количества аминокислот в раковинах после пиролиза. По данным Валлентайна, основная деструкция аминокислот происходила через 5 часов нагревания при 252°С, через 3 дня при 216°С, через 170 дней – при 174°С. Использование пиролиза с последующим гидролизом полученных продуктов имеет важное значение для понимания процессов превращения органического вещества в скелетных остатках ископаемых организмов в течение геологического времени. Вероятно, в геологических условиях повышенных температур и давления возможны процессы естественного пиролиза органического вещества в раковинах и других скелетных остатках организмов. Возможно, что именно этими процессами объясняется содержание в них значительных количеств термически устойчивых аминокислот – глицина, аланина, которые в процессе

Таблица 19

Состав аминокислот внутреннего слоя раковины Mercenaria до и после нагревания при 185°С в течение 24 часов (моль/г раковины [387])

Аминокислота	Современные		Верхний плейстоцен		Миоцен	
	непрогретые	прогретые	непрогретые	прогретые	непрогретые	прогретые
Аспарагиновая кислота	1960	80	865	78	35	12
Треонин	1170	0,0	306	0,0	0,0	0,0
Серин	1430	0,0	217	0,0	0,0	0,0
Глутаминовая кислота	1400	575	709	363	140	140
Пролин	1790	670	757	375	120	120
Глицин	1500	735	572	325	104	99
Аланин	1210	850	715	523	166	165
Цистин	403	0,0	25	0,0	0,0	0,0
Валин	740	290	423	198	127	114
Метионин	225	77	85	35	10	10
Аллоизолейцин	0,0	100	52	69	42	42
Изолейцин	370	80	163	55	34	34
Тирозин	515	134	286	94	38	74
Фенилаланин	354	147	202	84	52	38
Орнитин	0,0	97	52	62	9	5
Гистидин	358	0,0	65	0,0	0,0	0,0
Аргинин	612	0,0	241	0,0	0,0	0,0
Аллоизолейцин/изолейцин	0,0	1,25	0,32	1,25	1,25	1,25
Лизин	1143	155	442	81	46	20
Лейцин	515	190	280	115	78	74

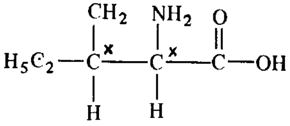
Таблица 20

% D-аминокислот-изомеров от общего количества аминокислот в раковинах Mercenaria разного геологического возраста (по Hare и Abelson [384])

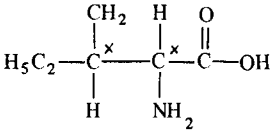
Аминокислоты	Современ. раковины	Верхний плейстоцен (из общего к-ва гидролизата)	Верхний плейстоцен (гидролизат нераствор. части)	Миоцен (из общего колич. гидролизата)
Глутаминовая к-та	5	22	11	47
Пролин	0	31	19	52
Аланин	0	40	10	51
Валин	0	28	5	52
Аллоизолейцин	Нет	98	100	95
Изолейцин	0	0	0	5
Лейцин	0	26	5	48
Пирозин	0	25	16	50
Фенилаланин	0	25	8	49

пиролиза могут образоваться из серина и метионина. Видимо, наличием процесса пиролиза в природных условиях можно объяснить также появление в ископаемых раковинах аминокислот небелкового происхождения, обычно не входящих в состав белков живых организмов, например β-аминокислот, орнитина, цитруллина, β-аланина, D-аминокислот и др. Хейр и сотрудники [379, 387] дают описание аминокислот не входящих обычно в состав белков, и высказывают предположение об источниках их образования. Чаще всего эти аминокислоты и амины являются изомерами аминокислот, содержащихся в природных белках.

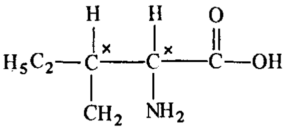
Особенно большое внимание заслуживает обнаружение D-аминокислот в ископаемых раковинах. Известно, что в составе белков живых организмов находятся только L-аминокислоты. Это послужило основанием различать аминокислоты биологического и небиологического происхождения. Известно также, что в результате химического синтеза в лабораторных условиях обычно образуются только рацемические связи с равным количеством D- и L-оптических изомеров аминокислот. В последние годы Хейр и Эйбелсон [384] показали, что аминокислоты в L-форме не сохраняются в течение геологического времени. Они установили, что при нагревании раковин современных организмов исчезают частично L-аминокислоты и появляются D-аминокислоты (табл. 20). Они также установили, что в очень древних раковинах ископаемых организмов почти все аминокислоты находятся в рацемической смеси, при этом особое место занимают изолейцин и его изомеры. Хейр и Эйбелсон [384, 379] получили в лабораторных условиях при химическом синтезе изолейцина рацемическую смесь 4 оптических изомеров: L- и D- изолейцинов и L- и D-аллоизолейцинов.



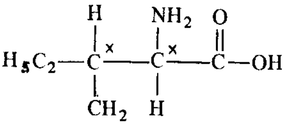
L – изолейцин



D – аллоизолейцин



D – изолейцин



L – аллоизолейцин

Хейром и Эйбелсоном [383] и Хейром совместно с Миттерером [387] исследован аминокислотный состав раковин моллюсков из рода Mercenaria как современного вида, так и раковин из плейстоцена и миоцена до и после нагревания (см. табл. 19).

В раковинах из миоцена отсутствовали такие термически нестойкие аминокислоты, как треонин, серин, аргинин, гистидин, цистин. Нагрева-

ние этих раковин при 185°С почти не повлияло на состав аминокислот. В то же время в результате прогревания раковин из верхнего плейстоцена произошло исчезновение этих аминокислот, находившихся в раковинах до прогревания. Эти аминокислоты разрушились полностью также при нагревании раковин современных моллюсков. Оказалось, что в ископаемых раковинах, кроме L-изолейцина, содержится только один его оптический изомер – D-аллоизолейцин (почти в равных количествах). Аналогичные разультаты были получены этими авторами при нагревании современных и ископаемых раковин разного геологического возраста от 80 до 225°С в течение суток. Эти исследования Хейр и Эйбелсон провели после очистки гидролизатов, добавляя к растворам аминокислот специфические ферменты D-аминоксидазу, L-аминоксидазу и L-глутаминовую декарбоксилазу [384]. На основании проведенных опытов они пришли к важным заключениям о том, что содержание изолейцина и его оптических изомеров может служить показателем присутствия аминокислот биологического происхождения и возможного их превращения в течение геологического времени. Они предлагают для определения характера ископаемого материала биологической природы отношение D-аллоизолейцин /L-изолейцин. Хейр и Эйбелсон считают, что время для получения рацемических смесей аминокислот в ископаемых остатках организмов (например, в раковинах) составляет 100 000 лет. Так, образцы раковин верхнего плейстоцена (около 70 000 лет) содержали 25% D-аллоизолейцина. В наиболее древних раковинах отношение D-аллоизолейцин/L-изолейцин составляло 1,25. Важно отметить, что в современных раковинах после нагревания их (до 225°С) найдено отношение D-аллоизолейцина к L-изолейцину также равным 1,25. Проведенные Хейром и Эйбелсоном исследования вносят существенную поправку для интерпретации данных о природе аминокислот, проводимых другими исследователями. В некоторых образцах из докембрия были определены аминокислоты и предполагалось, что это является доказательством остатков аминокислот древних организмов, хотя в них был найден только L-изолейцин. По мнению Эйбелсона и Хейра [270], в этих объектах, содержащих L-изолейцин и не содержащих D-аллоизолейцин, находятся лишь следы органического вещества современного биологического происхождения. Ими установлено, что чем больше содержится L-изолейцина в исследуемых объектах, тем меньше это органическое вещество подвергалось превращениям. Механизм превращения оптически активных L-форм аминокислот в D-форму, процесс рацемизации их еще неизвестны. В этом процессе одними из факторов, вероятно, являются время, повышенные температура и давление, которые могли испытывать осадочные отложения в течение геологического времени. В этой связи представляет интерес предварительное сообщение П.К. Кочеткова и др. [141], которые получили рацемизацию α-аминокислот, D- и L-глутаминовой кислоты и обращение конфигурации у асимметрического углеродного атома моносахаридов под действием γ-излучения. Хейр [380] показал, что рацемизация водных растворов свободного L-изолейцина (в результате нагревания в течение нес-

кольких дней при 140° С) происходит значительно медленнее, чем рацемизация L-изолейцина, находящегося в составе пептидов в матрице раковины. На основании этого Хейр считает нереальной попытку некоторых исследователей установить зависимость между скоростью седиментации и степенью рацемизации свободного L-изолейцина.

Далее, удачно используя метод газовой хроматографии для разделения оптических изомеров, Хейр и Хоеринг [385] установили возрастание количества D-аминокислот в раковинах как современных, так и ископаемых Mercenaria и Foraminifera. Было установлено значительное увеличение D-аминокислот в раковинах Mercenaria до 80 000 лет сохранности, в раковинах фораминифер – до верхнего миоцена по сравнению с их содержанием в современных раковинах. Определено содержание D-аспарагиновой и D-глутаминовой кислот, пролина, фенилаланина, аланина, валина, лейцина и изолейцина. Таким образом, изучение продуктов пиролиза ископаемых и современных раковин, а также определение оптической активности аминокислот показали, что в течение геологического времени органическое вещество раковин подвергается значительным изменениям. Этот вывод подтверждается также исследованиями древних раковин под электронным микроскопом до и после нагревания раковин [346, 347, 368]. Так, при нагревании фрагментов перламутрового слоя современных раковин при разных температурах и давлении можно получить структуры органической матрицы на разных стадиях ее превращения. Такие изменения подобны изменениям, наблюдаемым в ископаемых раковинах.

Исследования Эйбелсона, Хейра, Валлентайна, Грегуара, Флоркэна и автора данной монографии показали, что органическое вещество в раковинах подвергается значительным изменениям в течение геологического времени. Однако в настоящее время нет определенного представления о путях превращения органического вещества в ископаемых раковинах, о форме сохранности аминокислот и белков в остатках организмов, захороненных в породах. В то же время такие представления очень важны для многих геохимических, геологических и эволюционных заключений. Вероятно, существуют определенные этапы превращения органического вещества скелетных остатков. Необходимым условием является полная сохранность минеральной структуры раковин (отсутствие механических повреждений, поражений ее поверхности сверлящими организмами-паразитами и т.д.). Вероятно, правильно представление о том, что структура минеральной части раковин, плотное расположение кристаллов карбоната кальция обеспечивает сохранность органической матрицы, расположенной между кристаллами и минеральными слоями, от воздействия микроорганизмов, проникновения воды и воздуха, если раковина в течение геологического времени находилась в благоприятных условиях. В таких условиях консервации органическое вещество находится в слоях раковин после отмирания организмов. При этом неминерализованный периостракум, покрывающий верхнюю часть раковин, обычно быстро подвергается разрушению, превращениям при взаимодействии с окружающей средой и редко сохраняется в ископаемых образцах.

Как уже указывалось, в состав органической матрицы раковин входят в основном белки специфической структуры и определенное количество полисахаридов (в зависимости от эволюционного положения беспозвоночных). После отмирания организма, вероятно, некоторое время органическая матрица в раковинах может находиться в неизмененном состоянии. Однако через некоторое время происходит старение белковой части органической матрицы. Это явление обычно связывают с денатурацией белков [114]. Например, в процессе старения изменяется электрофоретический состав яичного альбумина уже через два месяца хранения его при комнатной температуре. При старении уменьшается число SH-групп, развивается агрегация. В монографии Жоли [114] достаточно полно дается описание физико-химических процессов денатурации белков. Денатурация белков включает изменения в основном физических и в меньшей степени – химических свойств. Эти изменения – проявления конфигурационной перестройки полипептидных цепей [114]. Соответственно этому можно представить первичные процессы превращения белковой части матрицы в раковинах отмерших организмов. Вероятно, при этом происходят процессы старения – необратимой денатурации, сопровождающиеся нарушением структуры белковой молекулы – разрывом водородных связей, потерей SH-группы, что приводит к развертыванию полипептидных цепей, нерушению связей с полисахаридной частью органической матрицы и последующим процессам агрегации. Как уже отмечалось ранее, белки раковин, вероятно, относятся к фибриллярным. Фибриллярные белки состоят из вытянутых цепей. Преобладающей пространственной формой фибриллярных белков является наличие α спиральной конформации, которая достаточно стабильна в широком диапазоне температур и pH среды. Иногда такого типа белки имеют сложную структуру. Например, коллаген имеет спиралевидную структуру, состоящую из 3 полипептидных цепей, каждая из которых свернута в спираль вокруг собственной оси таким образом, что образуется местная, компактная структура [117]. Пространственная структура белков раковин еще не изучена, но данные по исследованию фибриллярных и глобулярных белков дают возможность представить процессы старения и дальнейших преобразований белков органической матрицы раковин. Так как спиральное расположение полипептидных цепей в пространстве стабилизировано при помощи водородных связей, то нарушение водородных связей, естественно, приводит к развертыванию полипептидных цепей, при этом возможно частичное освобождение функциональных групп, находящихся ранее внутри молекулы. Вероятно также, что происходит разрыв связей с углеводной частью матрицы по-видимому, за счет остатков глутаминовой и аспарагиновой кислот), разрушение менее устойчивых SH-групп. Возможен разрыв полипептидных цепей на отдельные, еще достаточно крупные фрагменты, дающие положительную биуретовую реакцию за счет оставшихся пептидных связей, что наблюдают в ископаемых раковинах. Этим можно также объяснить отсутствие серусодержащих аминокислот в ископаемых раковинах (при разрушении раковин иногда выделяется сероводород). Однако эти

изменения в структуре белка не могут быть замечены под электронным микроскопом (работы Грегуара). При гидролизе раковин на этом этапе можно обнаружить почти неизмененный состав аминокислот (гидролиз раковин современных отмерших организмов). Однако на следующих этапах преобразования органического вещества раковин происходят более значительные изменения. Освободившиеся функциональные группы разупорядоченного белка и продуктов его агрегации могут реагировать в иной последовательности друг с другом, а также с присутствующими углеводами, при этом образуются новые полимерные соединения вторичного порядка. Во вторичных полимерных образованиях могли сохраниться некоторые количества пептидных связей. В то же время возможно, что некоторая часть аминокислот разрушается. В раковинах, в течение длительного времени сохранившихся в природных условиях, происходит уменьшение количества аминокислот как в количественном, так и в качественном составе. Вероятно, большое значение в процессах превращения органической матрицы внутри раковин имеет присутствие небольших количеств полисахаридов. Взаимодействие остатков полипептидных цепей с углеводными группировками внутри раковин могло идти по типу меланоидиновой реакции с образованием полимеров типа гетерополиконденсатов. Значение реакции Майара мы неоднократно показывали в своих исследованиях [87, 88, 93, 104, 92, 168, 169, 325]. Действительно, в очень древних раковинах (белемнитах), в костных остатках ископаемых позвоночных, в граптолитах, в ископаемой коже ископаемого земноводного мы находим высококонденсированное органическое вещество почти черного цвета, характеризующееся малым выходом аминокислот после гидролиза, высоким содержанием $C_{орг}$. После гидролиза мы находим в основном только термостойкие аминокислоты. Образование новых полимерных соединений типа гетерополиконденсатов в раковинах отмерших организмов при взаимодействии остатков полипептидных цепей с остатками полисахаридов нам кажется вполне обоснованным. В реакциях гетерополиконденсации принимают участие различные органические молекулы.

При термическом разложении органических полимеров, с одной стороны, идут реакции, сопровождающиеся выделением простых продуктов H_2O, CO_2, NH_3, с другой стороны, в большинстве случаев происходит структурирование полимеров [163]. Следовательно, при гидролизе таких соединений мы не может получить первичный состав мономерных соединений. На примере термической деструкции полиамидов можно представить взаимодействие концевых групп полимеров. Так, по представлению Камербеека [163, 428], при пиролизе (300°С) возможны следующие реакции:

а) взаимодействие двух концевых карбоксильных групп:

$$R{-}NH{-}CO(CH_2)_4COOH + HOOC(CH_2)_4{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NHR' \rightarrow$$

$$RNHCO(CH_2)_4CO(CH_2)_4CONHR' + CO_2 + H_2O;$$

кроме того, за счет карбоксильной группы возможно образование разветвленной структуры:

$$C=O + H_2N- \rightarrow \overset{|}{\underset{|}{C}} = N- + H_2O;$$

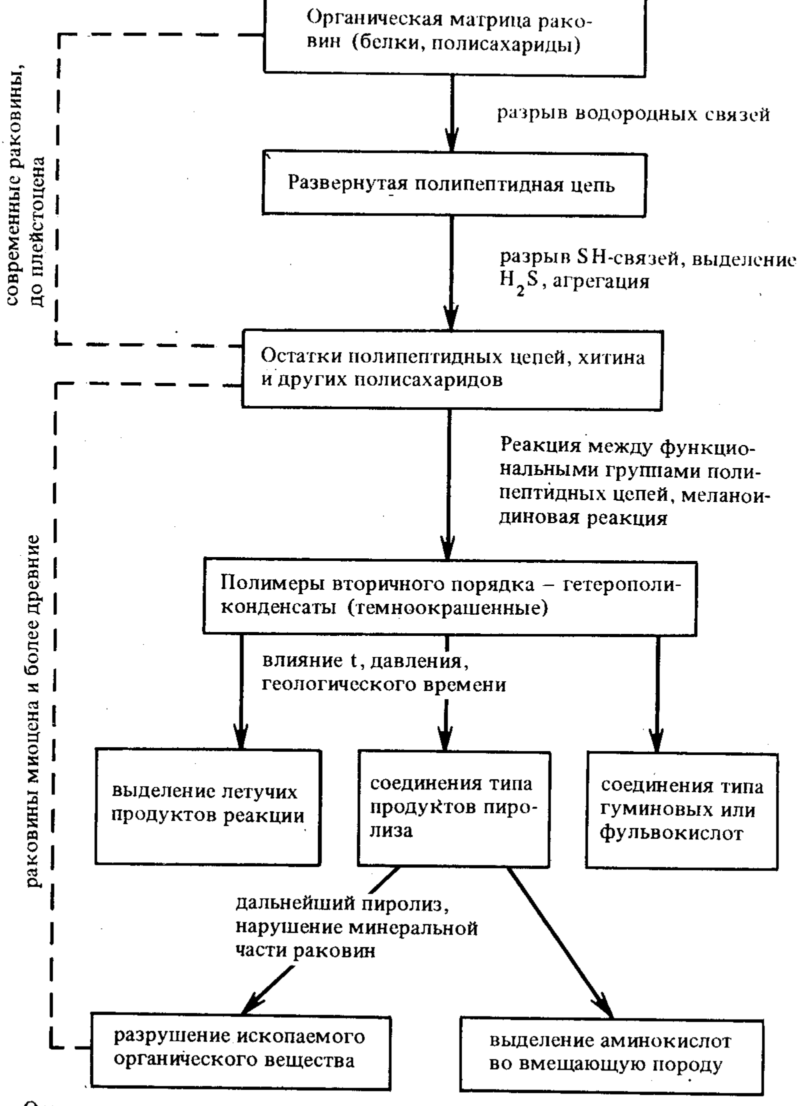
б) взаимодействие между собой концевых аминогрупп:

$$RCONH(CH_2)_6NH_2 + NH_2(CH_2)_6NHCOR' \rightarrow$$
$$RCONH(CH_2)_6NH(CH_2)_6NHCOR' + NH_3\uparrow.$$

Реакции такого рода могли происходить после денатурации белков и частичного разрыва полипептидных цепей в органической матрице раковин отмерших организмов, особенно подверженных давлению в условиях повышенных температур в осадочных отложениях. Эти реакции могли протекать также с концевыми группами продуктов меланоидинообразования, образовавшихся за счет взаимодействия остатков белков и полисахаридов в ископаемых раковинах. Если провести гидролиз таких полимерных образований, то можно получить аминокислоты. Вероятно, это одна из причин появления аминокислот небелкового происхождения в гидролизатах ископаемых раковин. По-видимому, такого рода реакции происходят при нагревании сухих порошков аминокислот в отсутствие кислорода воздуха (получение протеиноидов по Фоксу [588]).

На основании изложенного материала мы допускаем, что в течение геологического времени в раковинах осадочных отложений происходили структурные и химические превращения органической матрицы (денатурация – старение белков), процессы, подобные пиролизу, гетерополиконденсации, в результате реакции между аминокислотами и углеводами (процесс меланоидинообразования). Этому содействовали повышенные давление и температура. Длительные превращения белковой матрицы в геологических условиях, подобные пиролизу, могут привести к разрушению органического вещества. Разрушение минеральной части раковины также приводит к исчезновению органического вещества из раковин, что связано, видимо, с процессами окисления.

Наши представления о путях преобразования органической матрицы раковины в течение геологического времени представлены на схеме. На основании предполагаемого нами пути превращения органического вещества раковин в течение геологического времени можно сделать заключение о том, что содержание аминокислот, определяемое в гидролизатах ископаемых остатков организмов на разных стадиях их преобразования, не всегда отражает первичный состав аминокислот белков, свойственный древним организмам. Количество и состав аминокислот, определяемых после гидролиза в древних ископаемых раковинах, указывает на степень процессов конденсации, вторичной полимеризации органических соединений в течение геологического времени. При этом огромное значение имеют геохимические условия осадкообразования и дальнейшей геологической и геохимической истории осадочных пород. Этим объясняются факты значительного содержания аминокислот в некоторых раковинах ископаемых организмов древнейших геологичес-



Основные этапы превращения органического вещества раковин в течение геологического времени.

ких эпох и малое содержание или полное отсутствие аминокислот в раковинах более молодого геологического возраста. Мы считаем, что состав и количество аминокислот в остатках ископаемых организмов может служить дополнительным геохимическим показателем условий захоронения в период осадкообразования и показателем геохимической истории вмещающих пород наряду с другими исследованиями – геохимическими, минералогическими, петрографическими и т.д.

Глава V

ГЕОХИМИЯ АМИНОКИСЛОТ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Известно, что практически все осадочные породы содержат органическое вещество. В основу представлений об источнике образования органического вещества в осадочных породах целесообразно положить принцип актуализма, заключающийся в том, что в геологическое время эволюция Земли была обусловлена одними и теми же причинами, которые действуют как в наше, так и в прежнее время [206]. Ископаемое органическое вещество образовалось в древних водных бассейнах в результате осадкообразования, осадконакопления и формировалось одновременно с образованием вмещающей породы. В связи с этим состояние органического вещества до некоторой степени может отражать процессы, происходившие в процессе диагенеза и катагенеза осадочных отложений.

Как было показано в III главе, тип осадочных отложений и связанные с ним окислительно-восстановительные условия, создающиеся в процессе осадкообразования и дальнейшего диагенеза осадочных отложений, оказывают огромное влияние на накопление и сохранность органического вещества в осадках. В то же время органическое вещество осадков также оказывает влияние на процессы, происходящие в осадках, на окислительно-восстановительные условия среды. Это дает основание для установления причин относительного накопления, сохранности и преобразования органического вещества в осадочных отложениях разного геологического возраста, включая докембрий. Н.М. Страховым [233] показана большая роль органического вещества в процессе диагенетических образований субаквальных осадков. А.Э. Конторович и др. [136] показали анаэробные превращения органического вещества в древних морских осадках. Было высказано представление о преобразованиях сапропелевого рассеянного органического вещества на стадии диагенеза осадков.

В осадочных породах встречаются как бесформенные включения темноокрашенного ископаемого органического вещества, так и включения, сохранившие структуру микроскопических растений, спор, остатков животных (насекомых, раковин, мелких ракообразных и др.). Е.Л. Ларской [155] было исследовано при помощи поляризационного микроскопа рассеянное органическое вещество в мезо-кайнозойских отложениях западного Предкавказья. Она установила наличие нескольких форм морфологических разновидностей, из них наиболее распространенными оказались: 1) мельчайшие углистые частички, хаотически расположенные в породе; 2) крупные углистые частички, иногда сохраняющие структуру растительных тканей; 3) дисперсное темноокрашенное органическое вещество в смеси с глинистой или карбонатной

массой породы; 4) прожилки аморфного органического вещества, представляющие собой бурые в проходящем и отраженном свете, удлиненные включения неправильной формы. В осадочных породах были обнаружены остатки древних водорослей докембрийского периода [56], споры древних растений [178, 179, 180], споры грибов и т.д. Сохранившиеся в осадочных породах остатки микроскопических структур растительного и животного происхождения указывают на то, что они принимали участие в органической жизни древних морей и претерпели изменения в процессе диагенеза и дальнейшего преобразования осадочных пород и, следовательно, являются естественными их компонентами.

АМИНОКИСЛОТЫ В ПОЧВАХ, ТОРФАХ, УГЛЯХ

Почвы, торф, угли обычно содержат значительное количество органического вещества. Торф и уголь характеризуются высоким содержанием углерода. В почвах аминокислоты находятся как в свободном состоянии (продукты обмена веществ микроорганизмов, продукты распада растительных и животных организмов), так и в связанном – в виде белков микроорганизмов и растений, в гуминовых кислотах. В.И. Вернадский [38] характеризовал почвы не только как субстрат, на котором развивается растительный и животный мир, но также как область биосферы, где наиболее интенсивно идут разнообразные химические реакции. Стевенсон [529] определил, что в почвах от 29 до 31 % растворимого азота находится в виде α-аминокислот. В почвах были идентифицированы все аминокислоты, входящие в состав белков растений и животных [119, 133, 134]. Кроме обычных для растений и животных аминокислот, были обнаружены в почве α-, ϵ-диаминопимелиновая кислота и β-аланин, γ-аминомасляная кислота, характерные для микроорганизмов.

В почвах непрерывно происходит отмирание растительных и животных организмов, происходит распад тканей и освобождение органических соединений более простого состава – аминокислот, углеводов, жирных кислот, фенольных соединений и др. В этих процессах огромную роль играют микроорганизмы, их ферментативные системы. Вещества, образующиеся в процессе биологического разрушения организмов, служат материалом для построения молекул гуминовых кислот разной степени полимеризации. Исследование гуминовых кислот почв представляет большой интерес, так как эти продукты вторичного синтеза могут служить ключом для познания органического вещества торфов и углей. Известна большая роль гуминовых кислот в геохимии почв [89, 90, 169]. Гуминовые кислоты активно участвуют в процессах концентрации и миграции редких элементов в почвах. Они образуют внутрикомплексные соединения со многими металлами, которые в зависимости от pH среды приобретают большую подвижность или образуют прочные нерастворимые соединения.

Большинство авторов указывают, что аминокислотный состав гуминовых кислот из разных почв в общем однороден. При кислотном гидролизе почвенных гуминовых кислот около половины азота перехо-

дит в раствор и представлено амидами, моно- и диаминокислотами [133]. М.М. Кононова и А.В. Александрова [134] исследовали при помощи хроматографии на бумаге состав аминокислот в препаратах гуминовых кислот, выделенных из разных почв, а также состав аминокислот в препарате, полученном из питательной среды пленок чистой культуры Aspergillus niger и Penicillium. Ими было показано, что темная окраска, образующаяся в питательной среде в результате отмирания клеток исследуемых микроорганизмов, обусловлена образованием гуминовых кислот. Согласно М.М. Кононовой, продукты обмена веществ микроорганизмов в виде окислительно-восстановительной системы (хиноны) при взаимодействии с аминокислотами участвуют в синтезе гуминовых кислот. Аминокислоты в гидролизатах гуминовых кислот обнаружены в последнее время рядом исследователей [91, 97, 169, 134, 296, 303]. Бремнером [296] после гидролиза гуминовых кислот, выделенных из разных почв, были обнаружены следующие аминокислоты: фенилаланин, лейцин, изолейцин, валин, α-аланин, глицин, треонин, серин, аспарагиновая и глутаминовая кислота, лизин, аргинин, гистидин, пролин, оксипролин, тирозин, α-амино-n-масляная кислота, β-аланин, γ-аминомасляная и цистеиновая кислота. Показано, что эти аминокислоты входят в состав гуминовых кислот в форме кислот и пептидов. Подобные результаты были ранее получены С.С. Драгуновым [85] при гидролизе гуминовых кислот из торфа, чернозема и подзола. В гидролизатах гуминовых кислот Коулсон [303] кроме обычных аминокислот обнаружил также аминокислоты небелкового происхождения: α-амино-*n*-масляную кислоту и 3,4-диоксифенилаланин.

Исследования Н.Г. Зырина и др. [118] показали, что гуминовые кислоты разных типов почв различаются по абсолютному содержанию аминокислот. По их данным, содержание аминокислот в гуминовых кислотах и в фульвокислотах из чернозема и дерно-подзолистой почвы следующее (в микромолях на 1 *г* абсолютно сухого вещества):

	В гуминовых кислотах		В фульвокислотах	
	Из чернозема	Из дерново-подзолистых почв	Из чернозема	Из дерново-подзолистых почв
Аспарагиновая кислота + + серин + глицин	182,6	238,7	132,1	254,9
Глутаминовая кислота + + треонин	68,9	104,5	112,5	105,2
α-аланин	53,8	53,0	42,1	52,8
Валин + метионин	30,4	52,2	36,5	42,3
Лейцин	25,0	44,5	22,6	22,7
Лизин	27,0	54,4	8,6	10,1
Гистидин	20,8	32,1	6,6	6,4
Аргинин	19,3	29,4	2,8	4,7
Аминомасляная	11,9	22,0	18,0	23,9
Пролин	11,5	9,8	7,8	6,4
Тирозин	6,1	10,9	5,4	4,0
Фенилаланин	10,9	10,5	8,2	3,7
Цистин	4,3	5,8	8,5	6,1
Всего	470,1	687,6	468,9	545,0

Они установили различие в содержании аминокислот между гуминовыми и фульвокислотами не только по количественному, но и по качественному составу аминокислот.

Значительный интерес представляют исследования аминокислот в разных типах торфов. Характер отложения торфяников зависит от поступления воды, от физико-химических условий среды торфяных болот [125]. В связи с этим степень разложения разных торфов различна. Торфы являются первой стадией образования углей. Они отличаются сложностью состава органического вещества. В зависимости от типа в торфе содержится определенное количество малоразложившихся остатков растений (например, низинный торф имеет 30—40% разложения), кроме того, имеется значительное количество гуминовых кислот и нерастворимой части органического вещества типа гуминов. Сфагновый верховой торф имеет 5—20% разложившихся остатков и очень мало гуминовых кислот. В связи со сложностью состава в торфах, так же как и в почвах, содержится весь набор аминокислот, характерный для живых организмов. Кроме того, в торфах, так же как и в почвах, найдены аминокислоты небелкового происхождения, чаще всего характерные для бактерий — орнитин, цитрулин, α-аминомасляная кислота. Возможно, что с действиями микроорганизмов в породах и почвах связано наличие саркозина, норлейцина, норвалина, которые отсутствуют в высших растениях. По данным Касагранда, Гивена [300], в исследованном ими торфе обнаружено 18 белковых и небелковых аминокислот, амид аспарагин и мочевина. Количество свободных, определяемых до гидролиза аминокислот, очень мало, а основная часть аминокислот связана с гуминовыми кислотами и сохранившимися белками. В составе гуминовых, фульвокислот и гуминов, кроме обычных аминокислот, в небольших количествах также были найдены аминокислоты небелкового происхождения. Основная их часть была обнаружена в вытяжке при pH=1,0.

По данным В.Е. Раковского и И.А. Пальмана [196], содержание аминокислот в низинных торфах колеблется от 5,7 до 10,3% (на органическое вещество торфа). С.Н. Точельникова и С.П. Яблочкина [245] показали, что общее содержание аминокислот возрастает с увеличением степени разложения фуксум-торфа (от 5 до 20%), а общий состав аминокислот (15) не изменяется. Состав и содержание аминокислот в торфе они связывают с биогенным действием микрофлоры. Наличие азота в органическом веществе углей разной степени метаморфизма установлено рядом исследователей [169]. Ю.А. Жемчужников и А.И. Гинзбург [113] указывали на повышенное содержание азота в гелефицированном веществе углей по сравнению с другими микрокомпонентами. Наличие азота в углях является одним из доказательств участия продуктов превращения белковых соединений растительного и животного происхождения в образовании углей.

После гидролиза аминокислоты были обнаружены в бурых, каменных углях и даже в антрацитах. Однако в углях количество аминокислот почти в 100 раз меньше по сравнению с его содержанием в торфах. По данным Дегенса и Байора [307], в каменном угле верхнего

карбона аминокислоты составляли 1,3$\cdot 10^{-3}$%, в трех бурых углях – 4,44$\cdot 10^{-3}$%, 3,76$\cdot 10^{-3}$% и 10,08$\cdot 10^{-3}$%, в то время как в торфах – 233,10$\cdot 10^{-3}$%. Аминокислоты также были найдены в углях разной степени метаморфизма [390], Леман и Прашновский [450] исследовали аминокислотный состав в бурых углях. Так, в рейнском угле третичного периода были найдены глутаминовая и аспарагиновая кислота, глицин, аланин, пролин и аспарагин, в виде следов – триптофан и лейцин. В исследованном ими исландском угле обнаружено значительно больше аминокислот, чем в рейнском угле, в значительных количествах определены основные аминокислоты, в малых количествах – триптофан, валин и лейцин. В то же время в рурском угле (карбон) определены только некоторые аминокислоты. В нем были найдены основные аминокислоты, глицин, аспарагиновая и глутаминовая кислота, следы валина и лейцина. При исследовании антрацита удалось обнаружить только аспарагиновую, глутаминовую кислоты и глицин [390]. Было подсчитано, что из общего состава аминокислот в гидролизате антрацита на долю аспарагиновой кислоты приходится 12 %, на долю глутаминовой кислоты – 40 %, а на долю глицина – 48 %. Значительное уменьшение количества аминокислот, определяемых в гидролизатах антрацитов, по сравнению с бурыми углями связано с уплотнением ароматического ядра и потерей боковых цепей молекул угольного вещества. Вероятно, остатки азота в антрацитах входят в состав гидроароматических колец.

АМИНОКИСЛОТЫ В ДРУГИХ ОСАДОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

Нефти обычно содержат очень малые количества аминокислот. По данным Дегенса и Байора [307], в нефти определено 0,075$\cdot 10^{-3}$% аминокислот на 100 г углерода. Наличие в нефти азотистых и сернистых соединений Н.Б. Вассоевич [31] связывает с участием белковых соединений в нефтеобразовании. Большинство исследователей считают, что основным биохимическим источником нефтяных углеводородов являются жиры и жирные кислоты. В то же время Эрдман [338, 339] считает белки исходным соединением для органического вещества нефти и связывает структуры отдельных аминокислот с соответствующими углеводородами: аланин и аспарагиновую кислоту – с этаном, γ-аминомасляную кислоту и глутаминовую кислоту – с нормальным бутаном, валин – с изобутаном, лейцин и изолейцин – с изопентаном и т.д. Образование углеводородов из аминокислот может происходить биохимическим путем на основе реакций дезаминирования и декарбоксилирования. Однако другие исследователи не считают белки материалом для образования нефти.

Несомненно, что образование нефтей и сланцев происходило в условиях, отличающихся от условий образования углей, в сильно обводненной бескислородной среде, на дне, около берегов древних морей или водоемов континентального происхождения. Было установлено, что органическая часть сланцев содержит аминокислоты. Гертнер и Кроепелин [356] гидролизовали посидониевый сланец (ФРГ) юрского

Таблица 21

Количественный состав смеси аминокислот из гидролизата керогена диктионемового сланца [176]

Аминокислота	Содержание от суммы аминокислот, %	Аминокислота	Содержание от суммы аминокислот, %
Глицин	7,8	Аргинин	5,9
Аланин	17,6	Пролин	10,6
γ-Аминомасляная	3,0	Фенилаланин	4,0
Валин	11,7	Неидентифицированное соединение, реагирующее с нингидрином (рассчитано на аргинин)	9,0
Изолейцин	6,9		
Лейцин	10,4		
Глутаминовая	7,5		
Серин	5,5		

периода, кероген которого содержал 2% азота. В гидролизате при помощи хроматографии на бумаге было установлено 19 аминокислот. Л.А. Наппа и А.С. Фомина [176, 177] исследовали обогащенную фракцию диктионемового сланца Прибалтики. В результате гидролиза обогащенной фракции диктионемового сланца при помощи хроматографии на бумаге ими было определено 11 аминокислот (табл. 21). Всего получено 30% азота в растворимой форме из керогена диктионемового сланца. Авторы заключили, что в образовании керогена сланцев принимали участие продукты разложения белков растительного, животного и бактериального происхождения. Диктионемовый сланец исследуемого местонахождения Миарду относится к верхнему кембрию. Предполагают, что он образовался в условиях морского бассейна.

А.С. Фомина и Л.А. Наппа [177] определяли также аминокислоты в древних горючих сланцах. В сланцах были определены аминокислоты и другими исследователями [280, 298, 356, 393, 425, 480, 534, 535]. Стевенсон и др. [530] определяли содержание азота в сланцах и гранитах. Они пришли к заключению, что основная часть азота в породах находится в виде фиксированного аммония в силикатных решетках минералов. Природа азота, заключённого в граните, остается неизвестной. Однако автор делает предположение, что азот находился в субстрате в момент формирования минералов.

Характерны также исследования Стевенсона по распределению азота в 6 палеозойских сланцах. Основная масса азота в сланцах палеозоя находилась в виде фиксированного аммония, но все исследованные им сланцы содержали азот аминокислот. Согласно А.Б. Ронову [203], среднее содержание органического углерода в породах Русской платформы колеблется в пределах 0,06–0,39%. Содержание азота в глинах, сланцах, известняках обычно очень мало и составляет не более 0,05–0,1%. Бриггс [298] показал, что сланцы, содержащие граптолиты, а также среднекембрийские известняки, содержащие трилобиты, верхнеюрские известняки, аргиллиты, имеющие в своем составе ископаемые моллюски, и другие породы, имеющие в своем составе ископаемые остатки древних организмов, всегда содержат аминокислоты более простого

строения – аланин, лейцин, валин, пролин, глутаминовую и аспарагиновую кислоты. Присутствие этих аминокислот было установлено также в осадочных породах, содержащих ископаемое органическое вещество в аморфном или дисперсном состоянии.

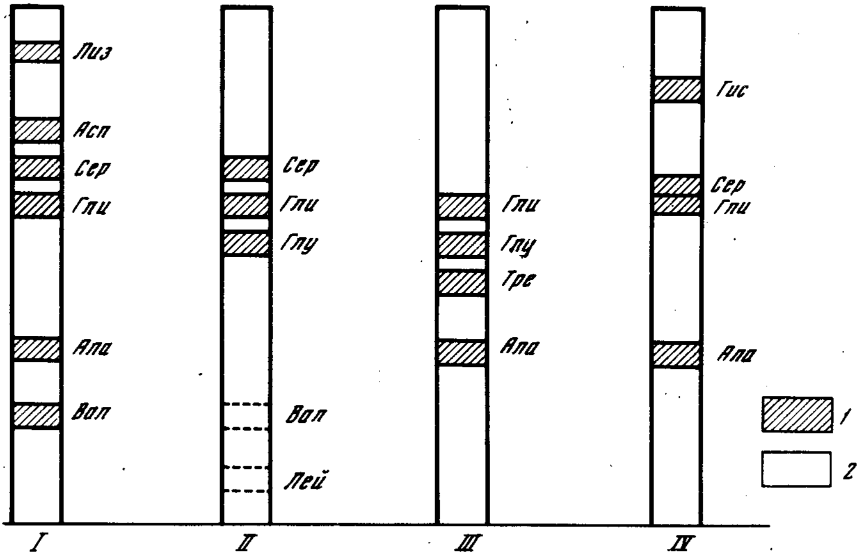
Японским исследователем Итихарой [414–418] было исследовано содержание аминокислот в осадочных отложениях верхнего кайнозоя Японии (в 50 образцах пород). Границы содржания аминокислот составляют от 900–1800 *мкг/г* в осадочных отложениях голоцена до 4–15 *мкг/г* в осадочных породах миоцена. В 2 образцах пород из олигоцена аминокислоты не обнаружены. Всего в 40 образцах было найдено 19 аминокислот, из них 17 обычных α-аминокислот, кроме того, γ-аминомасляная кислота и β-аланин. По мнению автора, аминокислоты в осадках находятся в форме небелковых полимеров типа гуминов и керогена. γ-Аминомасляная кислота и β-аланин не являются продуктами диагенеза α-аминокислот, а, скорее всего, связаны с действием микроорганизмов. Итихара также обнаружил в исследованных осадочных отложениях аминосахара [416]. Аминосахара были обнаружены в осадочных породах также другими исследователями [91, 97, 169, 310, 501, 545]. В связи с этим уместно вспомнить, что еще в 1938 г. В.А. Успенский, исследовавший органическое вещество различных типов диктионемовых сланцев, отметил в них высокое содержание азота и объяснил это присутствием в древних бассейнах веществ хитинового типа, в которых аминосахара являются мономерами хитина и подобных ему полимеров [248]. Аминокислоты были обнаружены в осадочных породах кембрия и даже докембрия [388]. Так, в тухолите из отложений системы Витватерсранд (Южная Африка), возраст которых 2700–3000 млн. лет [495], а также в доломитах Южной Африки возраста 2700 млн. лет были обнаружены аминокислоты [476]. Как отмечают И.Н. Крылов и Р.А. Васина [149], в нашей стране наиболее детально изучены шунгитовые породы из ятулийских отложений Карелии (геологический возраст около 1800 млн. лет). Содержание углерода в них колеблется от 1–3 до 99%. На основании данных изотопного состава углерода шунгиты необходимо причислить к образованиям биогенного происхождения. Однако природа шунгитов еще неясна. В шунгитовых и углистых породах А.Г. Вологдин и др. [58] обнаружили аминокислоты. Аминокислоты обнаружены в породах, где установлено значительное количество строматолитов. Строматолиты – органические образования, которые встречаются главным образом в карбонатных породах и имеют определенные текстурные и структурные особенности. Вероятно, они были связаны с жизнедеятельностью древних сине-зеленых водорослей [56, 148, 149]. И.З. Сергиенко и соавт. [209, 210] обнаружили в древнейших отложениях сланцев Кольского полуострова 12 связанных аминокислот, свободные аминокислоты и углеводы.

Однако определения аминокислот в породах докембрия еще очень редки и часто там есть примеси аминокислот современной микрофлоры. В то же время, как отмечают в своей монографии Св.В. Сидоренко и А.В. Сидоренко [212] в гипергенных образованиях докембрия установлена определенная роль органического вещества во всех

поверхностных процессах. Авторы дают сведения о широком распространении пород докембрия во многих местах земного шара, представляющих собой графит, графитоиды, черные углистые породы и даже прослои настоящих углей — антрацитов. По их данным, углеродистые и углеродсодержащие включения всегда существуют в породах докембрия: в глинистых сланцах, филлитовых кварцитах, кварцито-песчаниках, мраморах, доломитовых породах, породах кальцифирового ряда, в глинисто-сланцевых породах, высокоглиноземистых гнейсах. Углеродсодержащие породы реже встречаются в связи с карбонатными породами: мраморами, доломитами, кальцифирами. Это подтверждает представления В.И. Вернадского [39] о том, что в водных бассейнах и океанах докембрия несомненно существовало мощное развитие жизни, о чем свидетельствует существование докембрийских графитов. Св.В. Сидоренко и А.В. Сидоренко считают, что органический материал, обнаруженный в осадочно-метаморфических породах докембрия, имеет седиментогенную природу в целом, чаще всего он представлен графитом. При этом они отмечают, что изотопный состав углерода углистых и графитовых выделений первично-осадочных пород докембрия отвечает данным $\delta^{13}C$, свойственных биогенному углероду. Так, по их данным, для графитов, сланцев и гнейсов докембрийского возраста значение δ^{13} C варьирует от $-0{,}98$ до $-3{,}55$ %. Как известно, по данным Ранкамы [496], нижний предел значения δ^{13} C для биогенного углерода колеблется от -1 до $-1{,}13$ %. Ландергрен [446] считает, что границей между биогенным и абиогенным углеродом может служить значение δ^{13} C $-1{,}69$ %. Замечено отсутствие возрастного эффекта в изотопном составе углерода докембрийских пород и показана вероятная зависимость изотопного состава углерода от исходной природы органического вещества и характера его метаморфизма [212].

Широкое распространение органического вещества в породах докембрия, его биогенная природа (данные изотопных определений углерода, геологические заключения) указывают на необходимость дальнейшего изучения аминокислот в породах докембрия. Это имеет значение также и потому, что исследования аминокислот в породах могут дать дополнительный материал для суждения об условиях накопления осадков и их изменениях в течение геологического времени.

Было исследовано присутствие аминокислот в осадочных породах, богатых онколитами [98]. Онколиты обычно рассматривают как результаты существования колоний древних водорослей. Исследуемые образцы относятся к карбонатной толще улунтуйской свиты докембрийского (среднерифейского) возраста из Западного Прибайкалья. Образцы осадочных пород, богатых онколитами, были охарактеризованы и предоставлены нам для исследования П.П. Смолиным [221]. Образцы отобраны из одного разреза в бассейне р. Иликты: образец 1 — наименее измененный, доломитизированный онколитовый известняк; образец 2 — полностью окварцованный онколитовый известняк, со значительным количеством онколитов; образец 3 — полностью оталькованный, онколитовый известняк. Было исследовано присутствие свободных и связанных аминокислот при помощи хроматографии на бумаге.



Р и с. 30. Схема расположения аминокислот на хроматограммах после гидролиза осадочных пород, содержащих онколиты

1 – малая концентрация аминокислот; 2 – следы аминокислот; *I* – окварцованный онколитовый известняк; *II* – отальскованный онколитовый известняк; *III* – малоизмененный доломитизированный онколитовый известняк; *IV* – доломит без онколитов

Результаты исследования содержания связанных аминокислот в образцах пород представлены в виде схемы на рис. 30.

Наилучшая сохранность аминокислот была установлена в окварцованном онколитовом известняке. В этом образце найдено 6 аминокислот в достаточно заметных количествах. Под микроскопом в окварцованном онколитовом известняке обнаружено значительное количество онколитов. По данным П.П. Смолина, окварцевание происходило в поздних диагенетических условиях. Вероятно, этот процесс произошел достаточно быстро и расположение органических остатков между кристаллами кварца обеспечило сохранность аминокислот. Как указывает П.П. Смолин, отальскование произошло на стадии раннего метаморфизма и было синхронно со складчатостью. При этом онколиты в отальскованном известняке отличаются вытянутой линзовидной формой. Предполагают, что онколиты деформировались одновременно с агрегатом талька. Видимо, именно деформацией онколитов можно объяснить в этом образце присутствие лишь следов 3 аминокислот – серина, глицина, глутаминовой кислоты и, вероятно, следов валина и лейцина. По содержанию аминокислот среднее положение занимает мало измененный доломитизированый известняк. Образец доломита из того же района, не содержащий онколитов, имеет следы 4 аминокислот иного состава. Присутствие гистидина в нем дает основание предположить наличие примесей органического вещества более молодого геологи-

ческого возраста. Во всех исследованных образцах пород были обнаружены следы свободных аминокислот, вероятно, – следы присутствия современных микроорганизмов. Например, в образце мало измененного доломитизированного онколитового известняка найдены свободные аминокислоты – глицин, лейцин и аспарагиновая кислота, в образце полностью окварцованного онколитового известяняка – серин, глицин, аланин, валин, а в отальковanном онколитовом известняке – слабые пятна гистидина, аспарагиновой кислоты, треонина, глицина, валина.

Восстановление геохимической истории пород было показано при исследовании органического вещества из флюоритовых руд Покрово-Киреевского месторождения в Приазовье [108]. Эти исследования были предприняты с целью выяснения некоторых особенностей гидротермально-метасоматического процесса флюоритизации известняков в данном районе. Покрово-Киреевское месторождение расположено в пределах юго-восточной части зоны сочленения бассейна с Украинским кристаллическим щитом и приурочено к толще палеозойских вулканогенно-карбонатных пород – верхнедевонских крабонатизированных ортофиров и нижнекаменноугольных микрокристаллических, слабо доломитизированных, неравномерно битуминозных известняков. Генетически флюоритовое оруденение связывается с интрузией щелочных пород [135].

Одной из наиболее характерных особенностей флюоритовых руд этого месторождения является наличие в них в качестве обязательного компонента органического вещества. В исходных известняках органическое вещество равномерно распределяется среди микрокристаллических агрегатов кальцита или (в случае перекристаллизации известняков) опоясывает гнезда и прожилки "рекристаллитов" кальцита. В карбонатно-флюоритовых рудах органическое вещество наблюдается в форме тонких линзовидных прослоев и гнезд, или расположено в плоскостях сутуровых швов, нередко разделяющих в разной степени перекристаллизованные и флюоритизированные участки. Значительная часть органического вещества оказалась захваченной флюоритовыми агрегатами в процессе замещения известняка флюоритом, в монокристаллах флюорита наблюдается микроскопическое включение органического вещества. Содержание органического вещества в карбонатно-флюоритовых рудах достигает 5%. В полевошпатово-карбонатно-флюоритовых рудах содержание органического вещества обычно не превышает десятых долей процента. Наличие органического вещества в руде этого типа, очевидно, связано с перераспределением компонентов в ходе метасоматического изменения пород, в то время как органическое вещество в карбонатно-флюоритовых рудах несомненно унаследовано от исходных известняков.

Для исследования органического вещества из известняков и флюоритовых руд были отобраны (под бинокулярной лупой) темноокрашенные части породы, богатые органическим веществом. После обработки породы тяжелой жидкостью была получена легкая фракция из флюоритовых руд, в которой C=70,6%, H=2,8%, O+S=19,9%, N=6,8%. В

выделенных органических фракциях из известняков и флюоритовых руд обнаружено высококонцентрированное углистое вещество, которое не окислялось перекисью водорода, не растворялось в органических растворителях, щелочах и минеральных кислотах. Качественными реакциями (реакция Висслинга) в нем показано наличие хитиновых остатков организмов.

В гидролизатах органического вещества известняков обнаружены следующие аминокислоты: глутаминовая кислота, аргинин, треонин, глицин, аланин, валин, лейцин. Этот набор аминокислот указывает на то, что органическое вещество в известняках претерпело значительные преобразования и, видимо, имеет высококонденсированную структуру. В отличие от органического вещества известняков, органическая фракция из флюоритовых руд содержит только следы трех аминокислот – глицина, валина и аланина. Вероятно, во флюоритовой руде, исследованной нами, органическое вещество значительно видоизменилось под действием гидротермальных растворов по сравнению с органическим веществом, которое находилось в известняках. Потеря части аминокислот в флюоритовых рудах и уменьшение количества углерода и азота по сравнению с содержанием их в известняках могли произойти в результате частичного окисления ископаемого органического вещества под действием щелочных гидротермальных растворов, в условиях повышенной температуры. Это заключение подтверждается также петрографо-минералогическим исследованием руд [135]. По данным термометрических исследований газово-жидких включений во флюорите методом гомогенизации и декрепитации, образование флюорита метасоматическим путем происходило в интервалах температур от 235 до 122° [135]. Способность ископаемого органического вещества накапливать ряд элементов обусловила концентрацию в органической фракции, выделенной из флюоритовых руд, ряда халькофильных и других металлов.

Таким образом, изучение ископаемого органического вещества известняков как исходных пород и флюоритовых руд позволяет несколько дополнить и уточнить физико-химическую обстановку метасоматоза карбонатных пород под воздействием фторосодержащих гидротермальных растворов. Гидротермальные растворы оказывают большое влияние на ряд процессов, происходящих в зоне гипергенеза [189]. Примером могут служить результаты исследований влияния гидротермальных процессов на сланцы, которые были получены Н.Т. Соколовой и др. [13, 225, 226]. Ими было показано, что взаимодействие карбонатных ураноносных растворов с метаморфизованными сланцами приводит к ряду последовательных преобразований органического вещества и в конце концов – к полному его окислению. Было также высказано предположение о происхождении вевелита – оксалата кальция $Ca(COO)_2 \cdot H_2O$ в гидротермальном урановом месторождении [66]. Под воздействием горячих вод органическое вещество подвергалось пиролизу и происходило образование олефинов. При этом органическое вещество действовало как восстановитель и находящийся в водах шестивалентный уран, вероятно, восстанавливался до U^{4+}.

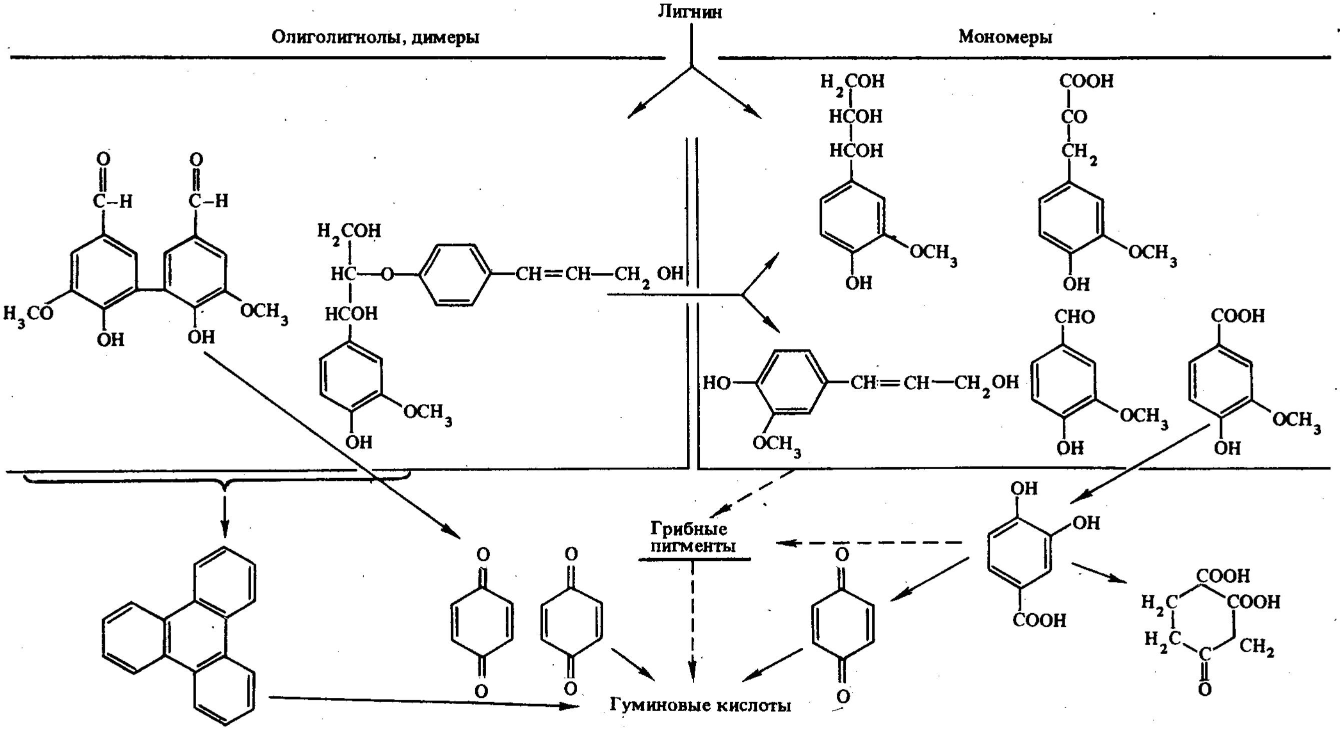
ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, МЕЛАНОИДИНЫ И АМИНОКИСЛОТЫ

Как было показано, значительную часть органического вещества многих осадочных образований составляют гуминовые кислоты, в состав которых входят в небольших количествах аминокислоты. Количество гуминовых кислот и степень их полимеризации связаны с типом осадочных отложений. В больших количествах гуминовые кислоты и фульвокислоты находятся во многих почвах (особенно в черноземных и болотных), в торфах, лигнитах и выветрелых углях, в илистых осадках рек и многих современных морских и континентальных бассейнов. В углях и рассеянном органическом веществе осадочных пород гуминовые кислоты обнаруживают чаще всего после окисления геологического материала. Гуминовые кислоты содержатся также в водах рек, озер и морей. Гуминовые кислоты различаются между собой по исходным продуктам, участвующим в их образовании, по степени конденсации (элементный состав), но объединяются по способам их выделения, что связано со способностью их растворяться в щелочах и давать аморфные, коллоидные осадки при добавлении минеральных кислот. Наиболее полно изучены гуминовые кислоты почв, хотя пути их образования в природных условиях еще недостаточно ясны.

Согласно современным представлениям гуминовые кислоты относятся к полимерам группы гетерополиконденсатов. В реакции гетерополиконденсации принимают участие несколько разнородных органических молекул, содержащих функциональные группы [112]. Впервые представление о гуминовых кислотах как полимерах было высказано в 1920 г. Эллером и Кохом [332]. Это представление поддерживалось в дальнейшем многими учеными [85, 86, 89–91, 195, 196, 339, 548, 586 и др.].

Гуминовые кислоты нужно отнести к полимерам с сопряженной системой связей, так как в основе их строения лежит ароматическая структура (особенно это характерно для гуминовых кислот почв, торфов, углей). Такого рода полимеры отличаются магнитной восприимчивостью, высокой термодинамической устойчивостью, имеются также данные о каталитической активности этих полимеров в окислительно-восстановительных процессах. Такие полимеры на определенной стадии сшивки характеризуются парамагнитными свойствами [237]. Правильность заключения о принадлежности гуминовых кислот к группе гетерополиконденсатов подтверждается также наличием в них разных функциональных групп. Присутствие в гуминовых кислотах карбоксильных, карбонильных, возможно, хинонных группировок, а также фенольных и спиртовых гидроокислов является одной из причин их высокой реакционной способности, способности гуминовых кислот образовывать прочные связи со многими металлами, что и наблюдается в природе.

Гуминовые кислоты исследованы при помощи пиролиза [577]. Далее продукты пиролиза были исследованы методами масс-спектроскопии и газовой хроматографии. Показано, что в состав гуминовых кислот и фульвокислот входят как ароматические, так и полисахаридные структуры. В гуминовых кислотах разного происхождения обнаружено различное соотношение между продуктами пиролиза, что дает



Р и с. 31. Схема образования ароматической части гуминовых кислот из лигнина [170]

основание использовать эти наблюдения для классификации гуминовых кислот. Наиболее конденсированными оказались гуминовые кислоты углей.

В образовании гуминовых кислот принимают участие многие природные органические соединения, которые в процессе гумификации подвергаются сложным биохимическим и химическим превращениям [133, 169, 170, 344, 389, 459]. Многие исследователи указывают на

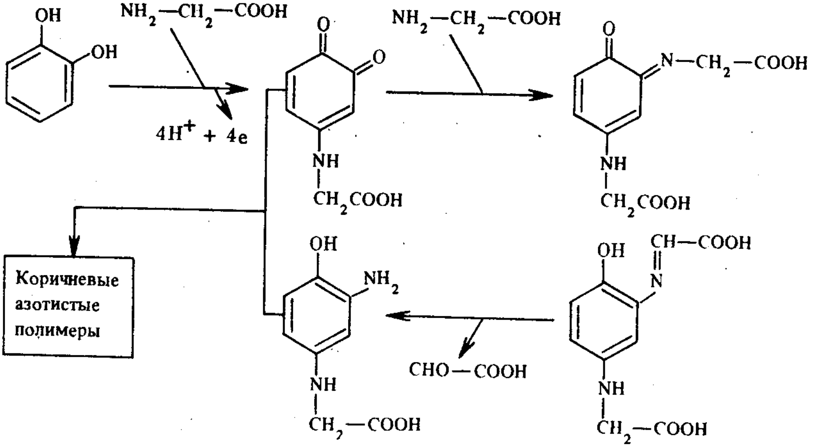


Рис. 32. Схема образования гуминовых кислот путем конденсации аминокислот и фенолов [344]

большое участие лигнина в образовании гуминовых кислот почв, торфов и углей [166, 167, 169, 170, 342–345]. С.М. Манской и Л.А. Кодиной [170] предложена схема образования ароматической части гуминовых кислот из лигнина (рис. 31). Флайгом дана общая схема образования гуминовых кислот (рис. 32), где основной является реакция между фенольными соединениями и аминокислотами [344]. Недавно установлено присутствие пептидов в гуминовых кислотах, выделенных из почв [488, 509, 520]. Было показано, что аминокислоты выделяются из гуминовых кислот озерных отложений в результате протеолитического действия фермента проназы [430]. Это служит доказательством наличия остатков белковых структур в гуминовых кислотах современных осадков.

В своих представлениях об образовании гуминовых кислот Вельте [574, 575], а также Хант [406] высказывают мнение о том, что вначале необходимо микробиологическое разрушение биополимеров-белков, полисахаридов, лигнина и других до образования мономеров, затем эти мономеры участвуют в образовании гуминовых кислот.

Согласно схеме, предложенной С.М. Манской и др. (рис. 31), а также установлению наличия пептидов в почвенных гуминовых кислотах, можно представить, что совершенно необязательно разложение биополимеров лигнина и белков до мономерных структур. Возмож-

но участие димеров лигнина и пептидов в условиях, благоприятных для гетерополиконденсации, ведущей к образованию гуминовых кислот.

Несмотря на то что условия образования органического вещества почв и торфов значительно отличаются от условий образования органического вещества осадков современных водоемов, в современных донных осадках также находят соединения типа гуминовых кислот [24–26, 70, 71, 77, 78, 102, 105, 199–202, 413, 497]. Исследования гуминовых кислот, выделенных из современных осадков, показали, что они несколько отличаются по своему химическому строению и свойствам от гуминовых кислот почв, торфов и углей. При помощи УФ- и ИК-спектроскопии Ишиватари [413] показал, что гуминовые кислоты озерных и морских осадков имеют более алифатическую природу, в то время как для гуминовых кислот почв, торфов и углей характерно в основном ароматическое строение. Гуминовые кислоты из озерных и морских осадков содержат больше остатков белков и углеводов, в них меньше содержание углерода (от 45 до 57%) и несколько выше количество водорода (6–7%), несколько выше отношение H/C и N/C. На основании определения отношения H/C в окислительной и восстановительной обстановке Ишиватари пытается показать пути преобразования гуминовых кислот в донных осадках в процессе диагенеза (рис. 33). На то, что гуминовые кислоты могут быть как ароматической природы, так и с преобладанием алифатического строения, указывают многие исследователи [77, 78, 124, 389].

Рашид и Кинг [497, 498] показали, что гуминовые кислоты из современных морских осадков можно разделить по молекулярному весу при помощи метода гельфильтрации на 4 группы:

1) с молекулярным весом ниже 10 000
2) " " от 10 000 до 100 000,
3) " " от 100 000 до 200 000,
4) " " выше 200 000.

Полученные авторами результаты подкрепляются данными элементного состава.

На примере исследования осадков Черного моря показано, что гуминовые кислоты, также как и другие органические компоненты, обычно не содержатся в осадках, расположенных в районах, где в природных водах присутствует значительное количество кислорода. Это объясняется активным процессом окисления органического вещества в поверхностных слоях осадков. Слои сапропелевого и глинистого ила характеризуются низкими значениями Eh, и в них всегда присутствует значительное количество гуминовых кислот и пигментов хлорофилловой природы. Это характерно для всех сапропелевых и глинистых илов, независимо от глубины моря и глубины расположения слоя в осадочной толще.

Высокое содержание алифатических структур в гуминовых кислотах, выделенных из большинства современных морских осадков, соответствует химическому составу водорослей планктона, не содержащих лигнин. Все это дает основание представить, как образовалось ископае-

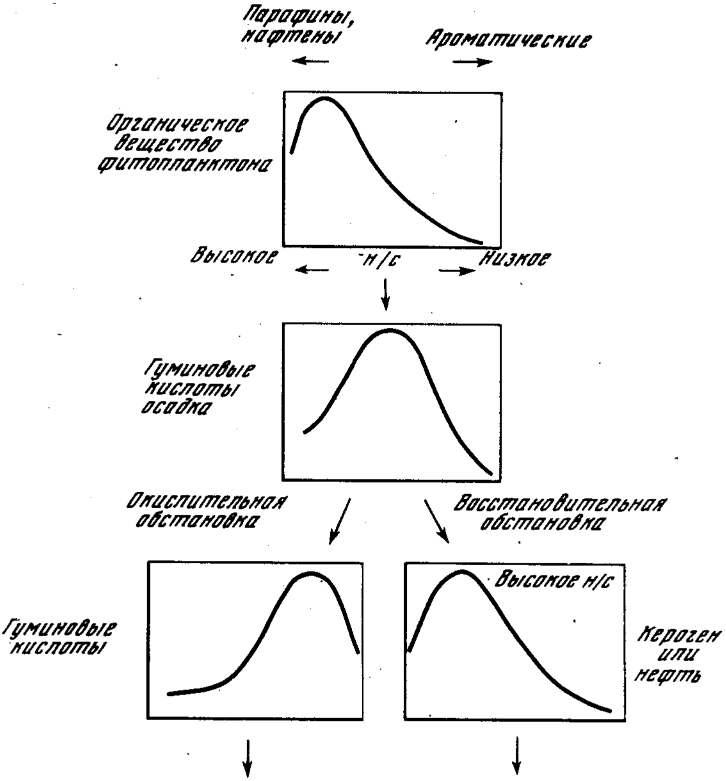


Рис. 33. Изменение органического вещества в процессе диагенеза [413]

мое органическое вещество древних водных бассейнов и какова природа рассеянного органического вещества многих осадочных пород. Вероятно, в образовании органического вещества современных и древних осадочных отложений принимали участие разные органические соединения: белки, аминокислоты, углеводы, пигменты, органические кислоты и др. Формирование органических образований типа сапропелей происходило в застойных зонах бассейнов, где отсутствовали процессы окисления. Это дает основание предполагать, что в таких условиях одной из основных реакций являлась реакция меланоидинообразования – реакция между соединениями, содержащими аминные и карбонильные группы, т.е. главным образом реакция между продуктами распада белков – аминокислотами и углеводами. Основные этапы меланоидинообразования описаны нами в монографии [169].

Впервые понятие о процессе меланоидинообразования ввел французский исследователь Майар. Майар показал, что при взаимодействии аминокислот с восстанавливающими сахарами при повышенных температурах образуются темноокрашенные аморфные азотсодержащие продукты конденсации, названные им меланоидинами [457, 458]. Образо-

вание меланоидинов, по мнению Майара, основано на взаимодействии группы NH_2 аминокислот с альдегидной или кетонной группировкой сахаров. Изученная им реакция получила название реакции Майара. Дальнейшему изучению этой реакции посвящено большое число исследований [334, 335, 87, 169, 326]. В настоящее время многими исследователями показано, что взаимодействие аминосоединений с карбонильными соединениями может происходить не только при повышенных температурах, но и при 30–37° С. Протекание процесса меланоидинообразования при невысокой температуре и влажности указывает на возможность естественного распространения этой реакции в природных условиях: в почвах, торфах, илах и т.д. Процесс меланоидинообразования характеризуется главным образом появлением темноокрашенных высококонденсированных веществ – меланоидинов. В зависимости от компонентов, участвующих в реакции, и особенно от степени конденсации меланоидины могут находиться в растворе или выпадать в осадок в виде темноокрашенных, коричневых, нерастворимых соединений. В настоящее время представление об образовании меланоидинов значительно расширено. Показано, что реакция Майра между аминокислотами и сахарами является лишь частным случаем browning – реакции неферментативного "покоричневения", которая может наблюдаться при взаимодействии различных органических соединений, содержащих свободные аминные и карбонильные группы [87, 169].

Реакция "покоричневения" наблюдалась не только при взаимодействии восстанавливающих сахаров с белками и полипептидами, аминами и солями аммония. Кроме сахаров, в реакции с азотсодержащими соединениями могут участвовать уроновые кислоты, аскорбиновая кислота, глиоксаль и метилглиоксаль. Углеводы, не содержащие свободной карбонильной группы, не вступают в реакцию с аминокислотами.

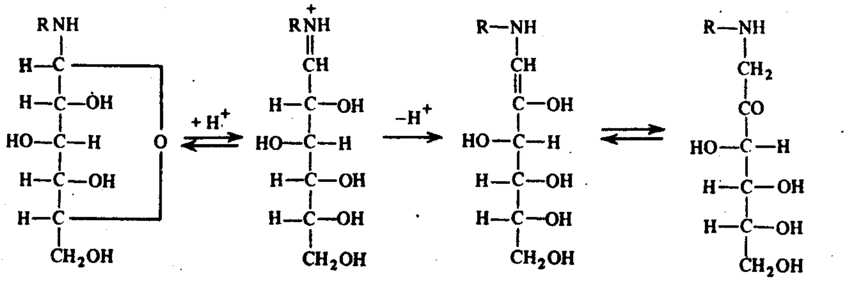
Майар впервые высказал мысль о том, что меланоидиновая реакция может служить основой для образования гуминовых кислот в природе. Он указал на ряд сходных признаков, сближающих меланоидины и гуминовые кислоты: цвет, вязкость, растворимость, наличие функциональных групп, поведение при высоких температурах. Эндерс и Тейс [334, 335] приводят ряд доказательств того, что гуминовые кислоты образуются в результате меланоидиновой реакции в природных условиях.

Эндерс предложил схему образования, в основе которой лежит меланоидиновая реакция, протекающая при участии остатков как растительных, так и животных организмов и ведущая к образованию гуминовых кислот. Эту теорию поддерживают и принимают теперь многие исследователи для объяснения образования гуминовых кислот в процессе генезиса угля, сапропелей [35, 93, 123, 124, 169, 325, 398, 436, 532]. Реакция меланоидинообразования сопровождается образованием большого числа промежуточных продуктов [91, 169, 396, 397]. Большинство исследователей в настоящее время придерживаются мнения о том, что в первый период взаимодействие аминосоединений с карбонильными соединениями идет по типу образования шиффовых

оснований или N-глюкозидов и в общем виде может быть представлена следующим образом:

$$R{-}\underset{\substack{|\\H}}{C}{=}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!N{-}R' \longrightarrow R{-}\underset{\substack{|\\H}}{C}{=}N{-}R' + H_2O$$

Шиффовые основания в растворах находятся в равновесии с их "лабильной" формой – N-гликозидами:



N – глюкозид — катион основания Шиффа — энольная форма — кето-форма N – глюкозида

N-гликозиды – весьма реакционноспособные соединения. Они легко гидролизуются; образуют комплексы с рядом металлов, участвуют в построении различных азотсодержащих гетероциклических соединений. N-гликозиды легко превращаются в изомерные диоксиаминокетозы типа изогликозамина. Эта реакция известна как перегруппировка Амадори [169].

На основании многочисленных исследований, посвященных меланоидиновой реакции, Ходж [396, 397] предложил схему образования меланоидинов. В этой схеме собраны все типы реакций, обнаруженные различными исследователями при изучении модельных систем меланоидиновой реакции (рис. 34). Схема, предложенная Ходжем, является первой попыткой систематизировать многочисленные данные о сложном процессе меланоидинообразования. При помощи этой схемы можно выделить основные звенья меланоидиновой реакции: образование соединений типа шиффовых оснований, альдольную конденсацию, альдегидоаминную конденсацию, образование меланоидинов-полимеров.

Ранее мы исследовали реакцию меланоидинообразования с хитином и глюкозамином в связи с изучением ископаемого органического вещества граптолитов [168, 169], на основании чего предложили схему меланоидинообразования из хитина (рис. 35). На основании схемы Ходжа и представлений Флайга об участии азота в образовании гуминовых кислот (рис. 32) мы также предложили общую схему образования гуминовых кислот (рис. 36). Согласно данной схеме, материалом для образования гуминовых кислот могут служить как продукты распада растений, животных и микроорганизмов, так и продукты обмена последних. В образовании гуминовых кислот могут принимать участие аминосоединения и сахара (меланоидиновая реакция с образо-

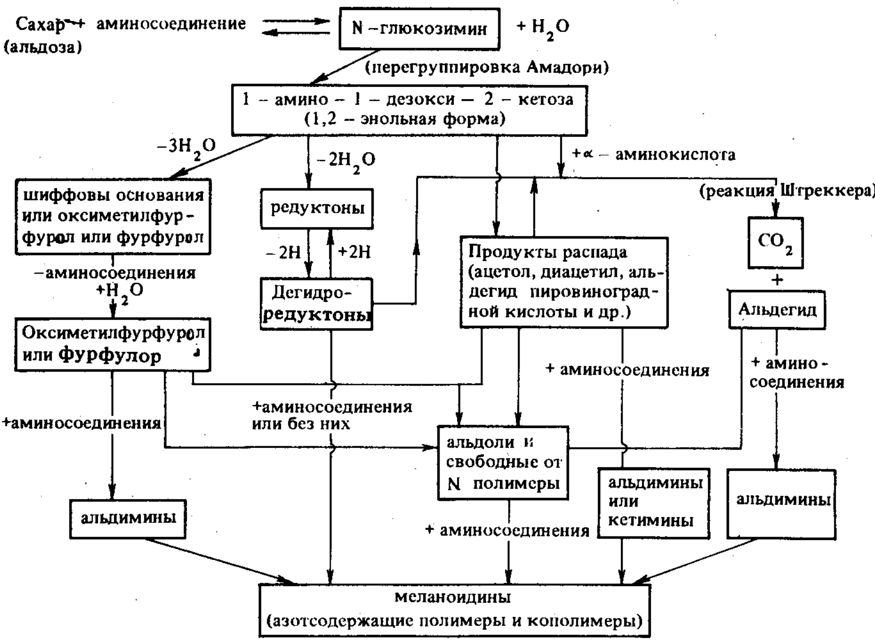


Рис. 34. Схема образования меланоидинов [396]

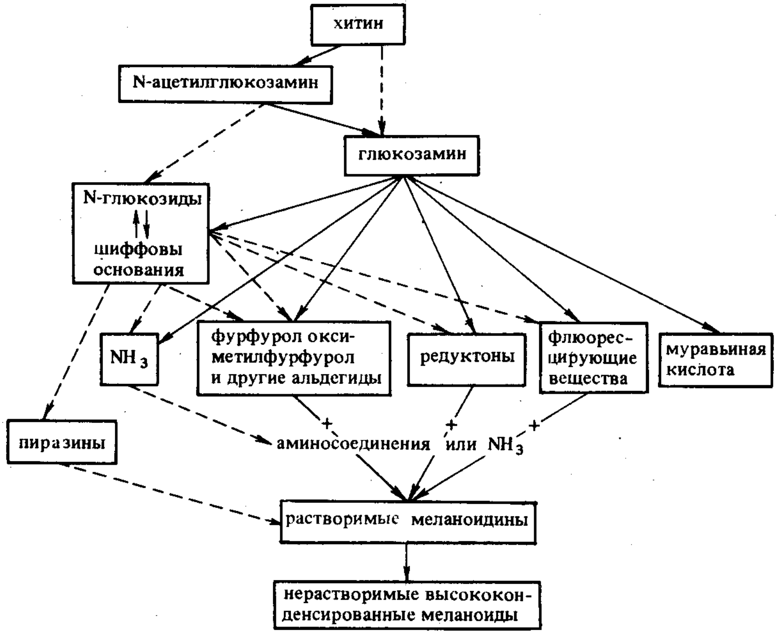


Рис. 35. Схема превращения хитина в природные процессы [87]

ванием шиффовых оснований), ароматические соединения (главным образом продукты распада лигнина, полифенолы, флавоноиды и др.) и хиноны, реагирующие с аминами, аммиаком. В предложенной схеме большое место занимают металлы как катализаторы промежуточных реакций. Вероятно, в процессе осадкообразования в водных бассейнах процесс формирования гуминовых кислот идет согласно правой части схемы, т.е. через образование меланоидинов. При образовании гуминовых кислот в торфах и углях большое участие принимает лигнин. Соответственно этому процесс образования гуминовых кислот в этих отложениях идет согласно левой стороне схемы. При рассмотрении схемы гуминовых кислот, предложенной нами, привлекают внимание нерастворимые меланоидины, так как они могут образоваться, минуя стадию гуминовых кислот. Вероятно, в процессах осадкообразования нерастворимые меланоидины составляют значительную часть органического вещества осадков. Они характеризуются малой реакционной способностью, не имеют карбоксильных групп.

Образование гуминовых кислот и меланоидинов представляет собой процесс гетерополиконденсации с выделением NH_3, CO_2 и др. Основные положения о реакции гетерополиконденсации даны в монографиях [237, 137]. Как известно, реакцией поликонденсации является реакция соединений нескольких молекул, идущая с образованием полимера, которая сопровождается отщеплением простейших соединений – воды, аммиака, спирта и др. В процессе гетерополиконденсации участвуют разнородные молекулы. Эта реакция может быть выражена следующим уравнением:

$$nX{-}R{-}X + nY{-}R'{-}Y \rightarrow X{-}(R{-}Z{-}R'{-}Z)_{n-1}{-}R{-}Z{-}R'{-}Y + (2n-1)a,$$

где X и Y – функциональные группы молекул участвующих в реакции; Z – группа, связывающая остатки реагирующих молекул; a – молекула выделяющегося простейшего вещества [237]. Возможность участия меланоидиновой реакции между углеводами и аминокислотами в образовании гуминовых кислот допускают Стевенсон и Батлер [530]. Они считают, что реакция Майара особенно могла быть действенной при синтезе гуминовых кислот в условиях континентального климата, резких изменений температуры, влажности и иррадиации.

Наличие процесса меланоидинообразования в природных условиях установлено при изучении кожи ископаемого животного, а также при исследовании образования гуминовых кислот, образующихся на нижней части таллома лишайников, растущих на диорите [169]. Доказательством образования меланоидинов в процессе образования костного детрита также служит воспроизведение этой реакции при нагревании свежих костей рыб [104]. Присутствие соединений типа гуминовых кислот в раковинах белемнитов также служит доказательством возможности образования гуминовых кислот из белков и углеводов, где реакция меланоидинообразования является промежуточной.

Несомненным доказательством процесса меланоидинообразования, происходящего в природных условиях, являются процессы, происхо-

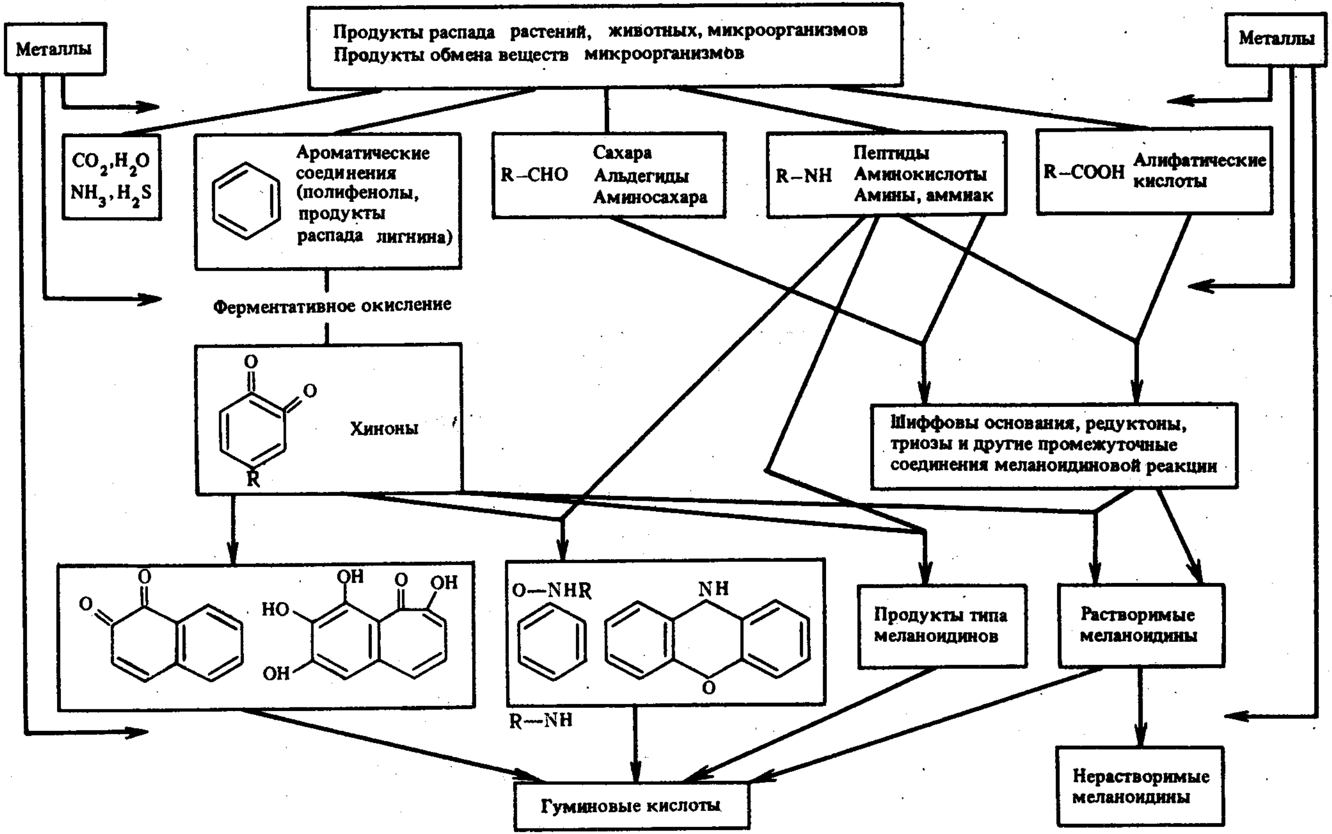


Рис. 36. Пути образования гуминовых кислот [169]

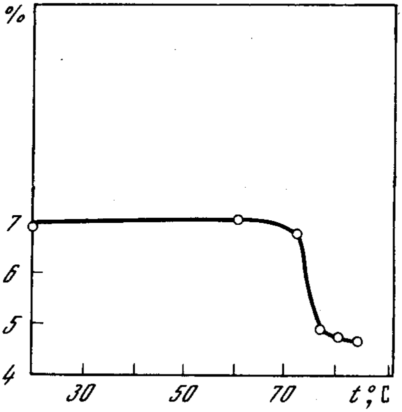
Элементный состав (в %) меланоидинов и гуминовых кислот [398]

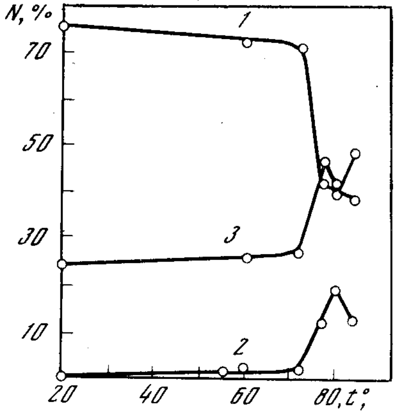
Элемент	Меланоидины [168, 169]	Гуминовые кислоты [511]	Гуматы Флориды
C	54,73	46,2–46,8	55,0
H	5,17	4,1– 5,9	4,4
N	5,04	0,7– 5,1	1,4
O	35,06	31,8–47,3	38,5

дящие в торфе, ведущие к его саморазогреванию. Так, при разогревании штабеля осокового торфа до 77–84° С происходит резкое снижение содержания аминокислот (лизина, аргинина, цистеина, гистидина и серина на 40–60 %) при одновременном увеличении негидролизуемых азотистых соединений и аммиака [164, 165, 218].

Недавно Хоеринг [398] провел экспериментальные сравнительные исследования гуминовых кислот и меланоидинов, полученных им искусственно из смесей углеводов и аминокислот (в отношении 12:1, pH=8,0). Он отмечает, что меланоидины и гуминовые кислоты имеют довольно близкий элементный состав, но меланоидины значительно отличаются более высоким содержанием азота (табл. 22).

Препараты меланоидинов, полученные из смеси глюкозы с 5 алифатическими аминокислотами, Хоеринг исследовал при помощи ИК-спектроскопии. Было установлено большое сходство ИК-спектров меланоидинов и гуминовых кислот (рис. 39). Была обнаружена интенсивность при 2,9 *нм*, соответствующая водороду гидроксильных групп, установлено также наличие карбоксильных и карбонильных групп. Далее меланоидины и гуминовые кислоты выдерживались в течение 12 часов в 0,1 *М* $Fe_2(SO_4)_3$, после чего был получен мессбауеровский спектр абсорбции. Было установлено как в меланоидинах, так и в гуминовых кислотах наличие дивалентного железа, что указывает на образование комплексов. Это подтверждает данные, полученные нами ранее [169] об образовании комплексных соединений ряда металлов с гуминовыми кислотами и меланоидинами. Продукты, полученные при сильном окислении хромовой кислотой меланоидинов и гуминовых кислот, исследованные затем Хоерингом при помощи газовой хроматографии, были почти полностью сходны. Однако исследованиями при помощи масс-спектрометрии продуктов окисления окисью меди в сильных щелочах при 170° С (3 часа) было показано, что гуминовые кислоты образуют небольшое количество ароматических и фенольных кислот, в то время как при окислении меланоидинов эти соединения были обнаружены в очень малых количествах. Хоеринг исследовал продукты пиролиза меланоидинов (пиролиз при 170–220° С, 3 дня); после этого продукты пиролиза были окислены окисью меди. При помощи масс-спектроскопии он обнаружил в растворе присутствие фенольных кислот. Это дало ему основание представить, что ароматические струк-

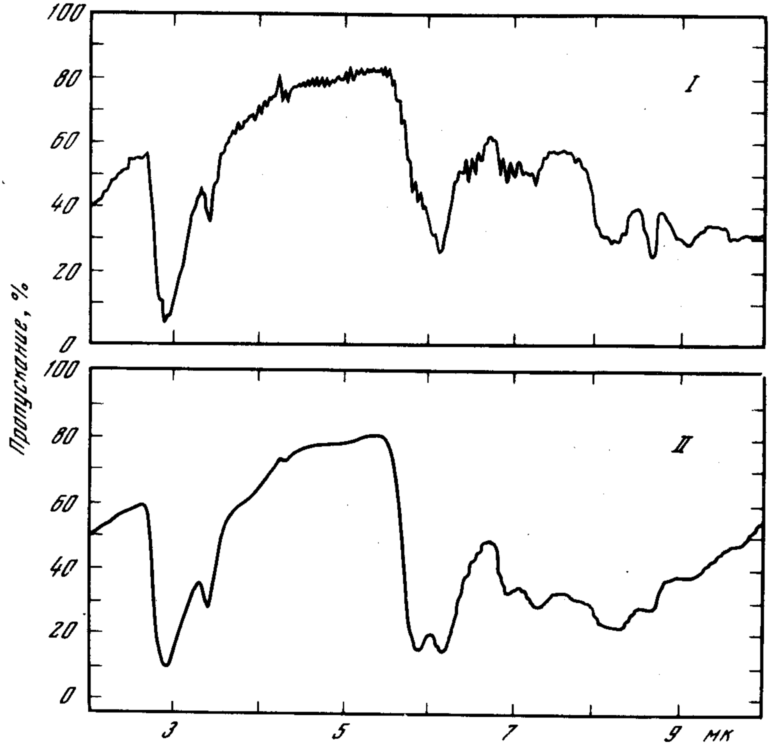




Р и с. 37. Изменение общего содержания аминокислот в зависимости от температуры разогревания торфа [218]

Р и с. 38. Изменение содержания различных форм азота в зависимости от температуры разогревания торфа (в % к общему азоту торфа)

1 – азот, гидролизируемый 20%-ной HCl; *2* – аммиачный азот в водной вытяжке; *3* – негидролизируемый азот



Р и с. 39. ИК-спектры абсорбции меланоидинов и гуминовых кислот

I – гуминовые кислоты; *II* – меланоидины синтезированы из глюкозы и смеси 5 алифатических аминокислот [398]

туры образуются в гуминовых кислотах на ранних стадиях диагенеза органического вещества и, следовательно, необязательно их наличие в качестве первичного материала для образования гуминовых кислот. Исследования Хоеринга подтверждают наши представления, высказанные ранее о том [93, 169, 325], что меланоидиновая реакция является промежуточной при образовании гуминовых кислот и вообще ископаемого рассеянного органического вещества. В настоящее время многие исследователи признают образование меланоидинов как промежуточную стадию образования органического материала гуминового типа в морских бассейнах. Так, Ниссенбаум [475] предлагает схему образования гуминовых кислот и керогена в морских бассейнах из планктона, где полимеры типа меланоидинов являются промежуточным продуктом. В этой схеме он дает также значения δ^{13} C для планктона (–19‰), растворимых полимеров типа меланоидинов (–20 или – 21‰), фульвокислот (–21 или –22‰), гуминовых кислот (–22 или –23‰) и керогена (δ^{13} C от –24 до –27‰) . Автор считает, что в процессе превращения фульвокислот в гуминовые кислоты происходит конденсация, сопровождающаяся потерей части, обогащенной ^{13}C. Это было доказано автором при исследовании почвенных фульвокислот. В связи с этим нами совместно и Э.М. Галимовым поставлены опыты по изучению изотопного состава меланоидинов на разной стадии их полимеризации. Меланоидины были получены из глюкозамина с добавлением 10 %-ного гидролизата белка (HCl была удалена) при нагревании опытной смеси в течение 12, 24 и 36 часов. Полученные полимерные соединения по растворимости соответствовали фульвокислотам, гуминовым кислотам и керогену. При этом было установлено соответствие величины δ^{13} C с данными, полученными Ниссенбаумом, причем меланоидины, полимеризованные до стадии керогена, содержали меньше тяжелого углерода, чем меланоидины типа гуминовых кислот и тем более фульвокислот. Это объясняется тем, что в процессе полимеризации происходит отщепление функциональных групп с повышенным содержанием ^{13}C (например, карбоксильных групп) [63–65], при этом образуются полимерные структуры, обогащенные изотопом C по сравнению с исходными продуктами реакции.

Известно, что в древних осадочных отложениях практически отсутствуют свободные аминокислоты, которые легко могут быть экстрагированы слабой кислотой, спиртом или водой [77]. В таких породах аминокислоты обнаруживаются только после гидролиза 6н. HCl. По мнению Дегенса, аминокислоты, определенные после кислотного гидролиза, входят в состав небелковых полимеров. Мы также склонны считать, что такие аминокислоты находятся в породах только в составе высококонденсированных, высокомолекулярных органических структур. По нашим представлениям, такие простые органические соединения, как аминокислоты, углеводы, простые органические кислоты, не смогли бы сохраняться в свободном и даже в адсорбированном состоянии на силикатах в течение многих миллионов лет в осадочных породах. Их сохранность, несомненно, связана с потерей растворимости и созданием защитных условий против действия микроорганизмов. Нами

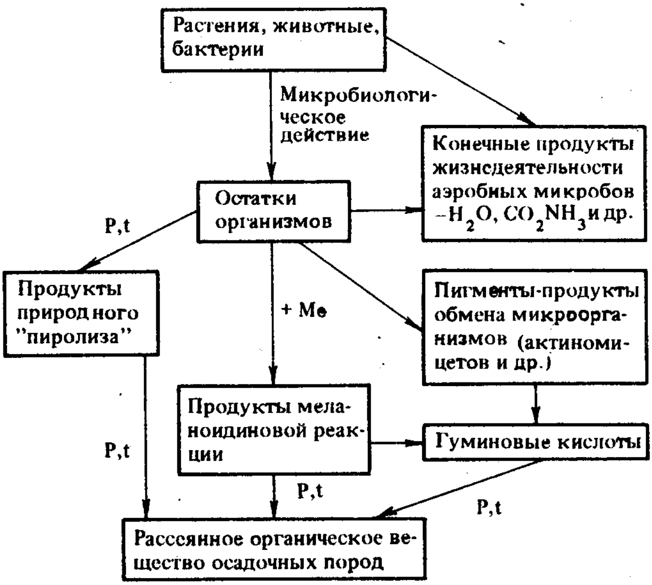


Рис. 40. Возможные пути преобразования органических остатков организмов осадочных отложениях

было показано, что наилучшие условия сохранности аминокислот, порфириновых соединений, гуминовых веществ в современных осадках связаны с отсутствием кислорода, с наличием восстановительной среды в осадках. При определенных условиях аминокислоты, углеводы, органические кислоты и другие соединения биогенной природы не разрушаются, а вступают в химические реакции, участвуют в образовании высококонденсированных полимерных структур, которые составляют основную массу ископаемого органического вещества осадочных пород. Образование высококонденсированного органического вещества древних осадков связано с целым циклом сложных химических процессов, с участием большого числа разных органических соединений и металлов-катализаторов. Вероятно, кероген и остаточное органическое вещество осадочных отложений (после обработки органическими растворителями) представляют собой комплекс полимеров-гетерополиконденсатов, продуктов пиролиза и меланоидиновой реакции разной степени уплотнения и сшивки. В более древних осадочных породах, вероятно, произошло дальнейшее преобразование органического вещества в направлении его уплотнения, ароматизации. В общем виде мы представляем следующие этапы в направлении превращений остатков организмов в осадках в течение геологического времени (рис. 40). Если взять за основу наши представления об основных направлениях процессов преобразования органических веществ в осадках, то становится понятным, почему на разных стадиях диагенеза ископаемого органического вещества после его гидролиза определяют разный состав и количество аминокислот.

В современных осадках озер, в почвах, торфах существуют структуры, не отличающиеся высокой степенью полимеризации; в связи с этим в результате гидролиза гуминовых кислот мы получаем 16–18 аминокислот. В составе рассеянного органического вещества осадочных пород обнаруживают после гидролиза только несколько аминокислот, в очень малых количествах, отличающихся высокой химической и термической стабильностью; последнее наблюдение совпадает с представлениями Эйбелсона и Валлентайна.

Таким образом, состав и количество аминокислот, определяемых после гидролиза, характеризуют степень полимеризации, диагенез и катагенез ископаемого органического вещества. На основании изложенного материала мы пришли к заключению о том, что аминокислоты являются одним из показателей геохимических процессов, происходящих в осадочных отложениях в течение геологического времени. Ранее было указано, что в гидролизатах продуктов пиролиза находят другие аминокислоты по сравнению с теми, которые были взяты для пиролиза. Сама по себе реакция гетерополиконденсации, идущая при взаимодействии функциональных групп разных органических соединений, сопровождается выделением простых молекул – H_2O, NH_3, CO_2 и т.д. Этим объясняется то, что при гидролизе рассеянного органического вещества пород мы получаем очень ограниченное количество аминокислот. В процессе катагенеза осадочных пород под влиянием давления и температуры идет одновременно как деструкция органического вещества, так и структурирование или сшивание, сопровождающееся увеличением молекулярного веса. Действительно, количественное содержание органического вещества в древних сланцах, известняках невысокое, но органическое вещество в них часто отличается высокой степенью конденсированности. Представление о поведении органического вещества при повышенных давлениях и температурах в осадочных породах мы основываем на общих закономерностях термического распада полимеров, развитых В.В. Коршаком [137].

Таким образом, рассеянное органическое вещество в осадочных породах можно рассматривать как комплекс высококонденсированных продуктов реакции гетерополиконденсации и пиролиза органических соединений биогенной природы (продуктов распада растений, животных, микроорганизмов). В связи с этим становится более ясной причина сохранности аминокислот в осадочных отложениях. Вероятно, в процессе диагенеза органического вещества сохраняются в его составе циклические группировки, при гидролизе которых освобождаются сохранившиеся аминокислотные остатки, обладающие высокой термостабильностью. При этом в гидролизатах мы находим аланин, глицин, валин, лейцин, глутаминовую кислоту (термостойкие аминокислоты). Остатки этих аминокислот, вероятно, составляют боковые группировки полимерных структур ископаемого органического вещества. Менее химически устойчивые аминокислотные остатки исчезали в процессе полимеризации в течение геологического времени. Таким образом, аминокислоты, обнаруженные в осадочных отложениях, могут быть в разной форме, по-разному быть связаны и входить в состав разных

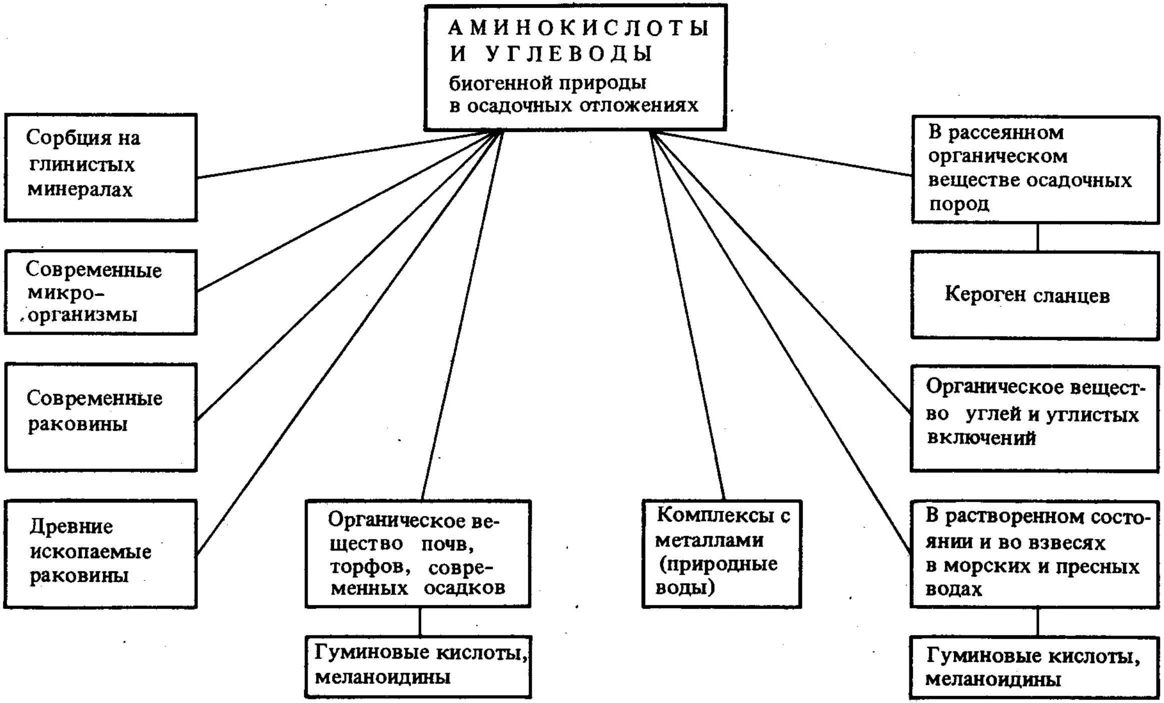


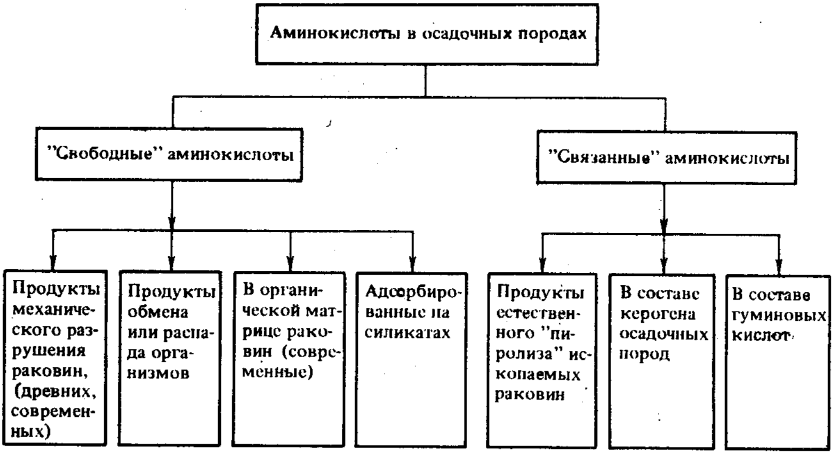
Рис. 41. Схема распределения аминокислот и углеводов биогенной природы в современных и ископаемых осадках

полимерных структур. На основании изложенного мы составили представление о возможных формах существования аминокислот и их остатков в осадочных отложениях, которое мы выразили в виде схемы на рис. 41. В осадочных отложениях возможно кратковременное присутствие свободных аминокислот за счет жизнедеятельности современных микроорганизмов-бактерий, грибов, водорослей и др. Некоторое количество свободных аминокислот может выделяться за счет деструкции полимерных структур ископаемого органического вещества. Как видно из представленной схемы (рис. 41), аминокислоты могли бы участвовать в ряде процессов, которые привели бы к образованию ископаемого органического вещества:

1. Реакция меланоидинообразования (ускоряется при участии металлов как катализаторов).
2. Реакция естественного пиролиза белков и аминокислот.
3. Адсорбция на силикатах аминокислот, углеводов, гуминовых кислот.
4. Последние 2 реакции могут привести к частичной рацемизации в условиях повышенных температур и давления.

Все эти реакции могут служить в качестве предварительных этапов для образования гуминовых кислот и высококонденсированных органических образований типа керогена. Таким образом, аминокислоты, определяемые после гидролиза осадочных пород, чаще всего не являются первичными и не характеризуют состав первичных организмов, существовавших в древних бассейнах. Скорее всего они характеризуют степень конденсации ископаемого органического вещества, что неразрывно связано с диагенезом и катагенезом осадочных образований.

В скелетных остатках определяют свободные и связанные аминокислоты. Связанные аминокислоты определяются после гидролиза как в скелетных остатках организмов, так и в осадочных образованиях. На рис. 42 мы представляем возможные источники органических образований, с которыми может встретиться исследователь при определении аминокислот в современных и древних осадках. Исследователи в некоторых случаях обнаруживают значительные количества аминокислот или почти полный их состав, характерный для белков, в осадочных породах и даже в породах докембрия. В то же время в свежих раковинах современных животных нет свободных аминокислот. Осадочные породы, не подверженные метаморфизму, также не содержат свободных аминокислот. Почти полный состав аминокислот и наличие свободных аминокислот в древних осадочных породах, которые иногда находят исследователи, вероятно, объясняются наличием остатков современной микрофлоры и не характеризуют ископаемое органическое вещество осадочных пород. Например, такие аминокислоты, как цистин и цистеин, триптофан, тирозин, аргинин и другие нестойкие аминокислоты, указывают на наличие контаминации. Присутствие свободных аминокислот в осадочных породах, тем более в докембрийских, скорее всего связано с действием современных микроорганизмов. Чем выше полимеризация, тем меньше состав аминокислот, определяемый после гидролиза осадочных пород. В связи с этим появление в ископаемых



Р и с. 42. Источники нахождения "свободных" и "связанных" аминокислот в осадочных отложениях [96, 326]

раковинах значительных количеств тирозина и орнитина, обнаруженное Ч.М. Колесниковым [129], триптофана в рейнском угле [450], а также присутствие свободных аминокислот и свободных углеводов в осадочных породах докембрия [58, 208–210] можно объяснить лишь загрязнениями, контаминацией за счет современной микрофлоры.

В гидролизатах гуминовых кислот присутствуют аминокислоты. Гуминовые кислоты определяют также после окисления керогена [198]. Некоторые исследователи представляют кероген осадочных пород как продукт превращения гуминовых кислот. По представлениям Вельте [574, 575], процесс превращения гуминовых кислот в кероген происходит на начальной стадии катагенеза. Далее он допускает дальнейший термокатализ, ведущий к образованию графита. Дегенс [78] предлагает рассматривать кероген осадочных пород как (в некотором приближении) измененную форму гуминовых кислот. Он предполагает, что потеря кислорода и азота, увеличение содержания углерода в керогене по сравнению с гуминовыми кислотами могут быть связаны со следующими химическими реакциями: 1) с гидратацией, 2) с декарбоксилированием, 3) с потерей карбоксильных и карбонильных групп, 4) с процессом дезаминирования. Эти реакции приводят к потере растворимости и повышению степени ароматизации. В то же время Дегенс отмечает, что в керогене еще сохраняются небольшое количество карбоксильных групп и азот в форме аминов и гетероциклических оснований.

Однако, по нашим представлениям, для образования керогена в осадочных отложениях разного геологического возраста стадия гуминовых кислот не обязательна. Исходя из схемы меланоидинообразования (см. рис. 34, 36), в конце процесса образуются нерастворимые меланоидины, которые являются достаточно полимеризованными и могут во многих случаях непосредственно входить в состав керогена, а именно,

в состав его нерастворимой части. Как известно [396], в меланоидинах азот входит в состав гетероциклов, в составе меланоидинов есть ароматические и циклические кольца.

Высокое содержание нерастворимого остаточного органического вещества в современных осадках морей и океанов [201, 2020, иногда составляющее от 45 до 75%, и относительно малое содержание гуминовых кислот (в прибрежных – 6,4%, в пелагических – 8,0%, в карбонатных осадках и красных глинах от 4,3 до 0,7%) подтверждают наши представления. Гуминовые кислоты, фульвокислоты, а также основную высокомолекулярную, нерастворимую часть органического вещества современных и ископаемых осадков последнее время часто называют геополимерами в отличие от биополимеров (белков, полисахаридов и др.) [406, 575].

ГЕОХИМИЯ АМИНОКИСЛОТ В ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Содержание составных компонентов ископаемого органического вещества, в том числе и аминокислот, изменяется в процессе диагенеза осадочных отложений в течение геологического возраста. Наиболее устойчивыми в геологических условиях оказываются углеводороды, аминокислоты и порфирины, которые были обнаружены даже в породах архея (см. рис. 2). При современной технике исследования углеводороды пока еще не могут служить ключом для представления об исходных, определенных органических соединениях древних организмов, из которых они образовались. Исключением являются лишь углеводороды изопренового ряда (фитан, пристан), происхождение которых связывают в основном с составной частью хлорофилла – фитолом. Однако недавние исследования показали присутствие изопреновых углеводородов даже в метеоритах [354, 376], что до некоторой степени поколебало наше представление о возможности использования этих соединений в качестве доказательства связи исследуемого геологического материала с биогенной природой этих отложений. Наличие порфиринов в осадочных породах обычно также связывают с существованием пигментов типа хлорофилла в древних организмах. Однако последние исследования показали, что в определенных условиях органического синтеза, который мог бы происходить на начальных этапах существования Земли, также возможно образование порфириновых соединений. Характерно, что порфириновые структуры встречаются не во всех осадочных породах. Их появление в породах, вероятно, связано с главной фазой нефтеобразования [107]. Обычно в современных осадках морских и пресноводных бассейнов, в почвах мы находим почти полный набор биохимически важных органических соединений, в то время как в осадочных породах количество и состав этих соединений значительно уменьшаются (например, в глинах, известняках, углях и т.д.). В составе ископаемого органического вещества высокой степени конденсации содержатся лишь следы аминокислот, углеводороды и иногда порфирины. Углеводы и гуминовые кислоты на этой стадии метаморфизма ископаемого органического вещества обычно отсутствуют.

Наиболее характерным является содержание и состав аминокислот и углеводов (как связанных, так и свободных) для характеристики осадочных отложений. Большое число исследований посвящено изучению аминокислот в осадочных отложениях разного геологического возраста. Это объясняется тем, что, с одной стороны, аминокислоты в том или ином количестве были найдены во всех осадочных породах, с другой стороны, тем, что они являются структурными составными частями биохимически важных соединений – белков и могут служить показателем существования остатков древних организмов в породах. На основании этого очень важно установить, могут ли аминокислоты всегда служить критерием жизни геологического прошлого. Вторым очень важным вопросом является представление о том, в какой форме и как могли сохраняться аминокислоты в течение миллионов и миллиардов лет в осадочных породах. В главе IV было показано, что аминокислоты, обнаруженные в ископаемых раковинах, не всегда могут служить доказательством первичного состава белков древних организмов. Доказательством этому являются наблюдающийся процесс рацемизации аминокислот в течение геологического времени и процессы естественного пиролиза белков и аминокислот, которые, видимо, происходили в древних раковинах под действием давления, температуры, в условиях диагенеза и катагенеза осадочных отложений [99, 323]. Естественному пиролизу аминокислот предшествует необратимая денатурация белков. Подобные процессы могли происходить также в осадочных породах с органическими остатками организмов, незащищенными минеральными тканями.

В современных осадках, так же как и в скелетных остатках организмов, было установлено явление рацемизации аминокислот [287, 443, 573]. Квенвольден и Петерсон [441] обнаружили, что в осадках, отобранных в заливе Британской Колумбии (геологический возраст 9000 лет), содержатся только связанные аминокислоты, при этом процент D-аминокислот увеличивается с возрастом, что связано с частичной рацемизацией. При помощи газовой хроматографии ими установлено увеличение количества аллоизолейцина. Довольно быстро подвергаются рацемизации фенилаланин, аланин, аспарагиновая кислота и пролин, медленнее происходит рацемизация валина, глутаминовой кислоты и лейцина.

Установленная Эйбелсоном химическая термостабильность отдельных аминокислот и обнаруженное Валлентайном закономерное превращение аминокислот в результате пиролиза действительно имеют большое значение для характеристики ископаемого органического вещества. Эти результаты могут быть использованы с определенной поправкой для представлений о процессах преобразования органического вещества, происходящих в современных осадках и имеющих место в результате осадкообразования в водоемах прежних геологических периодов. Особенно ценны эти результаты для представлений о возможных процессах, происходивших в раковинах, костях и других скелетных остатках ископаемых организмов. Однако рассмотрение условий молекулярного распада аминокислот, проведенное Эйбельсоном и Валлентай-

ном, не может служить моделью или примером поведения аминокислот в условиях природных осадочных процессов. В природных геохимических средах, несомненно, на ход преобразования органического вещества и его компонентов оказывают большое влияние многие факторы – влияние pH, Eh среды, присутствие других органических соединений (вступающих в реакцию), присутствие воды, способность аминокислот и других органических соединений вступать в реакцию со многими металлами, характер остатков органического вещества (находящегося в аморфном состоянии, в раковинах, костях ископаемых позвоночных и др.). Особенно сложными, видимо, были процессы образования аморфных и углистых включений ископаемого органического вещества, находящегося в рассеянном состоянии в осадочных породах и не защищенных минеральными остатками ископаемых организмов. В этих случаях органические остатки были в достаточной мере подвержены влиянию окружающей среды; от нее зависели как их сохранность, так и пути преобразования. В этом случае представления о химической термостойкости и геологической устойчивости свободных аминокислот еще более трудно применить для объяснения геологической сохранности органического вещества сланцев, нефтей, углей.

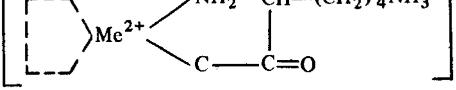
В какой форме еще могли сохраниться отдельные органические соединения в осадочных породах в течение миллионов лет? В этом направлении высказано несколько предположений. Во-первых, на основании данных о термостабильности и термоустойчивости аминокислот, установленных Эйбелсоном и Валлентайном, некоторые исследователи считают, что аминокислоты могли сохраняться в породах многие миллионы лет. Но приведенные выше рассуждения о влиянии окружающей среды на сохранность органических соединений в течение геологического времени не дают основания представить существование аминокислот в свободном состоянии в породах в течение геологического времени. Кроме того, данные Дегенса [77] о том, что в осадочных породах обычно отсутствуют свободные аминокислоты, подтверждают это. Все аминокислоты в породах определяют только после гидролиза пород 6н. HCl (24 часа).

Есть представление о том, что аминокислоты в осадочных породах находятся в адсорбированном состоянии на силикатах [181, 305, 419, 438, 576]. В 1954 г. впервые Талибудин [537] произвел адсорбцию аминокислот на монтмориллоните (в кислой среде), затем Зискинд [518] изучал поведение аминокислот в присутствии монтмориллонита при pH=2, а Маклaрен [462] – в присутствии каолинита. После этих исследований появилось несколько работ, посвященных изучению адсорбции различных аминокислот на монтмориллоните [181, 294, 301, 302, 361–362, 421, 509], на каолините [419], вермикулите [429, 499, 500], на цеолите [479].

В 1964 г. Кроэпелин и др. [437, 438] выделили из измельченных сланцев аминокислоты, которые, по мнению этих авторов, находились в адсорбированном состоянии на кремневой кислоте. Было установлено, что аминокислоты обладают наибольшей термостабильностью при их адсорбции на монтмориллоните. На монтмориллоните и каолините

лучше всего сохраняются аминокислоты, характеризующиеся наиболее простым строением, – глицин, валин, лейцин. Они сохраняются даже при нагревании до 180°С. При этом было обнаружено, что после прогревания на монтмориллоните при 100°С остается 60% L-лейцина, при 150°С – 24%, в последнем случае появляются также D-аминокислоты. Полная рецемизация наступает после прогревания при 100°С через 100 часов. При нагревании при 200°С происходит рацемизация через 6 часов. На основании этого Крээпелин делает заключение о том, что в очень старых породах и в метеоритах, где аминокислоты находятся в рацемической смеси, нельзя судить об их биогенном или абиогенном происхождении. Аналогичные результаты были получены Хейром [379].

В статье Вейсса [576] представлены данные о способности глинистых минералов связывать различные органические соединения из разбавленных природных растворов. Эксперименты и соответствующие расчеты показали, что 1*т* монтмориллонита может связать около 550 *кг* белка или 250 *кг* полипептидов, 150 *кг* аминокислот, 100 *кг* аминов, 620 *кг* липидов, 150 *кг* жирных кислот, 300 *кг* глицерина, 200 *кг* углеводов. Скорость реакции связывания органических соединений увеличивается с повышением температуры до 220–280°С. Вейсс считает, что внутренние слои силикатов хорошо защищают органические соединения от микробиологического разрушения (хотя экспериментальных данных он не приводит), однако кислород может проникнуть и оказывать окислительное действие на органические соединения. Это защитное действие силикатов он связывает с образованием нефти. Описанное защитное действие силикатов на органические соединения представляет большой интерес и в отдельных случаях этим явлением можно объяснить сохранность свободных аминокислот и свободных углеводов в современных отложениях и в осадочных породах. Аминокислоты, адсорбированные на силикатах, легко смываются водой и особенно морской водой [437]. При изучении отдельных минеральных фракций современных осадков Стевенсон и Батлер [530] установили, что органические соединения, в том числе аминокислоты, лучше всего сохраняются в глинистых отложениях. Тенг [546, 547] наблюдал адсорбцию аминокислот и пептидов на глине, которую использовал в качестве катализатора для получения полимеров из аминокислот. Было исследовано поведение 12 аминокислот. Автор установил, что адсорбция аминокислот на глинах зависит от pH среды, основности аминокислот и положения функциональных групп в молекуле аминокислот, а также от природы и свойств катионов в минералах. Детальное критическое рассмотрение минералов о сорбции аминокислот на глинах привело автора к заключению о том, что при этом возможны физическая адсорбция, а также ионный обмен и образование хелатов. Например, на основании полученных инфракрасных спектров автор предполагает образование комплексов лизина с металлами:



Если же реакция связи с металлом отсутствует, то возможно взаимодействие лизина с минералами в виде катиона:

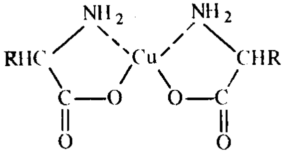
$$H_3N—(CH_2)_4—\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}—COO^-$$

Го [358] высказал мнение о том, что в почвах аминокислоты связаны с поверхностью минералов, находятся в исключительно стабильном состоянии и устойчивы к действию микроорганизмов. Однако, как показали исследования Тенга [547], различные аминокислоты, связанные с глинами, десорбируются в различной степени, когда их комплексы с монтмориллонитом промываются раствором гуминовых кислот. Эти исследования Тенга и опыты Вейсса, в результате которых аминокислоты смывались с глин морской водой, по нашему мнению, имеют огромное значение, так как они показывают, что в условиях современных осадков, а следовательно, и при образовании осадков древних морей, сорбция аминокислот на глинах не могла быть очень прочной и трудно представить, что в породах в течение многих миллионов лет аминокислоты сохранялись в адсорбированном состоянии на глинах. В то же время аминокислоты при сорбции на глинах способны к полимеризации. Было установлено образование полипептидов из аминокислот в присутствии цеолита и монтмориллонита как катализаторов [479]. Полимеризацию аминокислот на глинистых минералах наблюдали также Дегенс и др. [313]. Далее было установлено, что L-аминокислоты более склонны к полимеризации, чем D-аминокислоты [419, 546, 547]

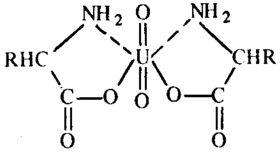
Как показали исследования Тенга [546, 547], скорость образования пептидных связей на каолините при пропускании через него растворов L-аспарагиновой кислоты значительно больше, чем D-аспарагиновой кислоты. Результаты этих исследований очень важны, так как они показывают возможность еще одного объяснения возможных причин уменьшения количества L-аминокислот в современных осадках. Известно, что присутствие одного L-изолейцина и отсутствие в осадках и скелетных остатках организмов D-аллоизолейцина указывает на отсутствие диагенетических превращений или на наличие аминокислот более современной микрофлоры [387]. О возможной роли кварца в образовании оптической активности органических соединений дает свои критические замечания Руттен [206]. Возможно, что присутствие глинистых минералов катализирует процессы полимеризации, меланоидинообразования и в конечном итоге – образование керогена. Адсорбцию аминокислот на глинах нужно рассматривать как очень важную и, возможно, первую стадию в сложной цепи превращений аминокислот в осадках.

В своей обзорной статье Андерсон и Банин [282] описали основные физико-химические данные и органические реакции, которые связаны с каталитическим действием глин. Они отмечают огромную роль воды и дают свои представления о происхождении жизни в связи с действием глинистых минералов. Ими также дан обзор работ, посвященных изу-

чению адсорбции органических соединений на глинистых минералах. Аминокислоты, характеризующиеся амфотерными свойствами, в растворах могут находиться как в виде катионов, так и в виде анионов. Они легко образуют комплексные соединения со многими металлами, и поэтому нетрудно представить существование таких комплексов в природных водах. В настоящее время известны внутрикомплексные соединения аминокислот с медью, кобальтом, никелем, ураном, платиной и др.

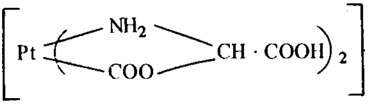


Комплекс аминокислот с медью



Комплекс аминокислот с ураном

Известен комплекс платины с аспарагиновой кислотой [59], с лейцином [60]:



В химии известны комплексные соединения металлов с другими аминокислотами. Например, известны комплексы Pt, Cu, Cd и Zn с лейцином, комплексы Cu и Hg с триптофаном, ряда металлов (Cu, Co Ni, Ge) с метионином, Cu, Ni, Zn и U с глицином, Mo – с цистеином Cu, Ni и Co – с полипептидами. В обзоре Товстопята и др. [244] даны сведения об определении констант устойчивости комплексов тяжелых металлов с аминокислотами. Известны также комплексные соединения глюкозамина и глюкозаминовой кислоты с Cu, Co, Ni, Mn и другими металлами, при этом наиболее стабильными являются медные комплексы Известна способность меди, никеля, кобальта образовывать соединения с аминами по типу аммиакатов. Были также получены комплексы алюминия и германия с пирокатехином, комплексы вольфрама с пирокатехином, резорцином, орцином, пирогаллолом, флоро глюцином. Известны комплексы Cu, Ni, Co с органическими кис лотами. Известны комплексы меди (II) с гистидином и другими аминокислотами, с пептидами в водных растворах [273, 274], а также комплексы Fe (III) с аланином [401], таллия (III) и других металлов с аспарагином, аспарагиновой и глутаминовой кислотами в водных растворах [192]. Ранее мы уже отмечали роль аминокислот в кальцификации живых организмов.

Способность аминокислот достаточно легко образовывать комплексные соединения с металлами дает возможность представить, что в форме комплексов аминокислоты могут находиться в природных водах и осаждаться в зависимости от pH среды. Способность химических элементов образовывать комплексные соединения определяется строе

нием электронной оболочки их атомов, размером ионных радиусов, величиной валентности и поляризацией. Высокой комплексообразующей способностью обладают ионы халькофильных элементов с 18-электронными внешними оболочками [263–265], при этом увеличение валентности и уменьшение ионного радиуса благоприятствует комплексообразованию. Большинство этих химических элементов способно накапливаться органическим веществом почв, торфов и углей в природных условиях.

Устойчивость комплексных соединений во многом зависит от свойств аддеída, расположенного вокруг центрального атома [266]. Установлена связь между способностью элементов к комплексообразованию и устойчивостью комплексных соединений с их местом в периодической системе Менделеева [74, 266]. Многие катионы, образуя комплексные ионы, перестают осаждаться теми ионами, которые обычно образуют с ними труднорастворимые осадки. При образовании комплексных ионов увеличивается растворимость катионов, изменяется величина окислительно-восстановительного потенциала, вследствие этого элементы приобретают большую миграционную способность, что и наблюдается в природных условиях.

Известно, что значительные количества гуминовых кислот обнаруживают в осадках континентальных склонов морей и океанов. Вероятно, именно содержание гуминовых кислот в осадках континентальных склонов связано с повышенным содержанием урана в этих осадках [14, 15]. В настоящее время большинство исследователей считают, что гуминовые кислоты играют большую роль в миграции и концентрировании химических элементов не только в почвах и илах современных водоемов, но также в торфах, углях [169, 510, 511], черных сланцах и других осадочных отложениях разного геологического возраста.

Недавно было показано, что гуминовые кислоты почв Подмосковья связывают до 15% селена от общего его содержания в почвах [90]. Известно, что почвы и некоторые растения (например, Astragalus) накапливают селен в количествах, значительно превышающих его содержание в подстилающих породах [109, 127, 126]. Как же попадает селен в гуминовые кислоты? Известно, что некоторые микроорганизмы, грибы и селеносодержащие растения играют важную роль в процессах образования растворимых форм селена в почвах, участвуют в цикле превращения соединений селена в природе [516, 517]. Было установлено, что около 90% селена в грибах красного мухомора связано с белками, которые содержат значительные количества цистина (0,786% в мухоморе). Было показано, что цистин этих белков вместо серы содержит селен [90]. Отмирающие грибы и другие растения, содержащие селеноаминокислоты, участвуют в образовании гуминовых кислот и таким образом способствуют накоплению селена в почвах.

Сложным является вопрос о том, всегда ли мы можем рассматривать аминокислоты, обнаруженные в древних осадочных породах докембрия, как соединения биогенной природы. За последние годы накоплен огромный материал по абиосинтезу органических соединений,

в том числе аминокислот, полученных из смесей газов N_2, H_2O, CO, CO_2, NH_3, CH_4 и простых неорганических соединений. В монографиях А.И. Опарина [183, 184], М. Кальвина [121], Руттена [206], Поннамперумы [492] и Фокса и Дозе [588] представлена история развития мысли о происхождении на Земле органических соединений и описаны основные экспериментальные результаты химического синтеза органических соединений в связи с проблемой о происхождении жизни. Новые данные о химическом синтезе и представления о биологической эволюции органических соединений, включая аминокислоты и белки, описаны Миллером [467–470], Квенвольденом [441]. Исследования в этой области развиваются очень быстро в последние годы [223]. Оро́ [477] в обзоре "Исследования в экспериментальной органической космохимии" отмечает, что наряду с благородными газами четыре элемента – углерод, водород, кислород и азот – составляют значительный процент во Вселенной. Эти элементы существуют в виде атомов и в диатомных комбинациях (CN, CH, C_2, CO, NH, OH) в атмосфере холодных звезд, в атмосфере Солнца и в межзвездном пространстве, в составе планет, комет и метеоритов. Были сделаны попытки воспроизвести процесс органического синтеза в условиях, которые могли бы иметь место в примитивной атмосфере раннего существования Земли. Источником энергии для синтеза органических соединений, которые могли иметь место при превращении протопланет в планеты, по мнению Оро́, были ультрафиолетовые лучи и ионизирующая радиация, а также радиоактивность.

После классических опытов Миллера [467–470] и известных исследований Оро́ [477, 478], а также Т.Е. Павловской и А.Г. Пасынского [188] появилось большое число исследований по синтезу аминокислот под действием электрических разрядов, ультрафиолетового света, ионизирующей радиации, высоких температур. При электрическом разряде из смеси метана, водорода, аммиака, окиси углерода и паров воды получены аминокислоты глицин, аланин, β-аланин, α-аминомасляная кислота, глутаминовая кислота, валин, лейцин и ряд оксикислот. Кроме того, в других условиях были синтезированы моносахариды, пурины, пиримидины и даже порфириновые соединения. Особенно выделяются достижения, полученные Поннамперумой [491] по синтезу органических соединений под действием ультрафиолетового света. Он не только синтезировал аминокислоты и пурины, являющиеся фактически строительными единицами для построения нуклеиновых кислот, но смог также из этих соединений синтезировать полимеры – пептид и нуклеотиды [491–493].

Миллер [467–470] применял в качестве энергии электрический разряд, при этом он получил из смеси газов (CH_4+NH_3+H_2O+N_2) 11 аминокислот, из них 4 аминокислоты – аланин, глицин, аспарагиновую и глутаминовую кислоты, характерные для белков. Меняя условия опыта и методы дальнейшей идентификации, Миллеру удалось синтезировать 33 аминокислоты, из которых 10 аминокислот встречаются в протеинах. Отдельно был синтезирован метионин при добавлении H_2S или CH_3SH. Для синтеза фенилаланина, тирозина и триптофана автор

применял также пиролиз. Аминокислоты также были синтезированы в электрическом разряде из смеси $CH_4+CO_2+NH_3$ [213, 214].

Применяя нагревание водных смесей простых соединений (формальдегида, гидроксиламина, а также NH_3 и HCN), Оро́ получил аминокислоты и аденин [478]. Недавно Лавлес и соавт. [448] осуществили синтез аминокислот при высокой температуре, имитирующей условия первичной атмосферы. При 980°C они получили α-аланин, глицин, β-аланин, N-метил- β-аланин. При нагревании до 1060°C они получили эти аминокислоты в малых количествах, кроме того, получили аспарагиновую кислоту.

Полученные экспериментальные данные синтеза аминокислот подтверждают предположение исследователей о возможности синтеза аминосоединений и других органических соединений в условиях первичной бескислородной атмосферы Земли. Вероятно, в этот период существовали все источники энергии, использованные в синтезе,– тепло, ультрафиолетовое излучение и электрические разряды. При наличии простых молекул и атомов углерода, азота, неорганических катализаторов и воды в этих условиях возможно было образование простых органических соединений.

В последние годы в результате радиоастрономических наблюдений обнаружено, что в качестве компонентов межзвездной материи существуют такие соединения, как аммиак, цианистый водород, цианоацетилен, вода, ацетальдегид [590], формил (HCO), которые несомненно могут иметь огромное значение в процессах химической эволюции. Высокая техника современных исследований, использованная для изучения лунных образцов, позволила установить, что в лунных образцах пород не содержатся аминокислоты, но присутствуют "предшественники" аминокислот – нитрилы N–C≡N, цианиды [591, 592]. Если эти соединения подвергнуть гидролизу, что и применяют исследователи в лабораторных условиях (нагревание с 6н. HCl), то они превращаются в аминокислоты. Эта реакция давно известна в органической химии. Вероятно, в условиях первичной Земли нитрилы или цианиды в водной среде могли подвергаться гидролизу, что приводило к образованию аминокислот. Возможно, что обнаруженные в недавно выпавшем на Землю метеорите Мерчисона аминокислоты также являются продуктами превращения цианидов (после гидролиза). Предполагают, что органическое вещество углистых хондритов образовалось в условиях, близких к условиям первичной атмосферы нашей Земли. Особенно большие количества аминокислот были найдены в метеорите Мерчисона, упавшем в Австралии в 1969 г. [441, 448, 449]. Лавлесс [447, 449] обнаружил в этом метеорите после гидролиза 17 аминокислот. Он также исследовал оптическую активность аминокислот и нашел, что все они находятся в рацемической смеси. Особенно интересно присутствие в метеорите 7 аминокислот (обычно встречающихся в L-форме в биологических объектах): L- и D-валин, L- и D-аланин, L- и D-норвалин, L- и D-пролин, глицин, L- и D-аспарагиновая кислота, L- и D-глутаминовая кислота. Присутствие аминокислот в углистых хондритах автор объясняет результатом процессов внеземного абиосинтеза.

Небиогенное происхождение аминокислот в метеоритах доказывается также другими исследователями [341, 469]. Миллер [469] сравнил качественно содержание аминокислот, обнаруженных в метеорите Мерчисона, и в опыте, полученном в синтезе при использовании электрического заряда в качестве источника энергии. Оказалось, что в основном состав аминокислот и других азотистых соединений почти одинаков. Это дало основание Миллеру сделать заключение об идентичности происходивших процессов.

Необходимо отметить, что в результате химических опытов по синтезу аминокислот мы всегда имеем дело с их рацемической смесью, подобно установленной Лавлессом [447, 448] в метеоритах. Данные химического синтеза, полученные в лабораторных условиях, а также результаты исследований углистых хондритов приводят к заключению о том, что в условиях первичной атмосферы Земли было возможно образование рацемической смеси аминокислот. Присутствие силикатов, с одной стороны, обеспечивало некоторую сохранность аминокислот, с другой стороны, могло приводить к разделению D- и L- аминокислот [546]. Таким образом, большие исследования по проблеме "Происхождение жизни" в нашей стране и за рубежом постепенно приводят исследователей к более правильным заключениям о происхождении биологически важных органических соединений, о происхождении живых организмов.

Однако если сейчас почти все допускают возможность образования аминокислот на ранней предбиологической стадии образования Земли, то остается еще сложным решение вопроса о природе аминокислот, обнаруженных в древних породах докембрия, в которых не обнаружены следы ископаемых организмов. Существовавшие ранее "тесты" жизни, например общее наличие аминокислот и их оптической активности, в настоящее время уже не могут служить доказательством биогенного или небиологического происхождения аминокислот. В этой связи утверждение некоторых исследователей о небиологическом синтезе аминокислот из газов мантии во время извержения вулканов [171, 172] требует очень тщательной и сложной экспериментальной проверки. Скорее всего аминокислоты, обнаруживающиеся в ювенильном пепле и лаве при извержении вулканов, имеют двоякое происхождение. Дело в том, что при извержении, с одной стороны, приходят в движение толщи осадочных пород, расположенные около центра извержения и в расплавленном состоянии выбрасываются на поверхность Земли в виде лавы и пепла. Выделяющиеся газы имеют смешанное происхождение (как продукты пород земной коры, так и выделяющиеся из мантии), с другой стороны, под влиянием высоких температур и электрических разрядов происходит преобразование растительности и почвы, покрывающих склоны вулканов, микрофлоры воздуха в районе извержения вулканов. Значительная часть остатков организмов не сгорает полностью, а в виде образовавшихся вторичных полимерных включений выпадает вместе с пеплом и смешивается с потоками лавы. Гидролиз таких полимерных соединений дает возможность обнаружить в растворах ряд аминокислот. При извержении многих вулканов обна-

ружено выделение значительных количеств SO_2, H_2S, HCl, которые создают окислительную обстановку в облаке над вулканами. Как известно, небиологический синтез аминокислот не может идти в окислительной обстановке. Однако в этом случае все же можно допустить возможность небиологического синтеза аминокислот вследствие того, что газы выделяются с разной скоростью, в разных соотношениях и последовательности. Есть указания, что аминокислоты находят иногда в изверженных породах. Но при внимательном изучении этих пород обнаружены в них остатки бактерий и водорослей развивающихся в породах и щелях. В связи с этим можно предположить, что обнаруженные в этих породах аминокислоты скорее всего биологической природы.

Таким образом, так как в настоящее время отсутствует надежный показатель, критерий биологического и небиологического происхождения аминокислот, найденных в древних осадочных породах докембрия, в изверженных породах, то для доказательства биогенной природы аминокислот в древних породах необходимы палеонтологические и петрографические исследования, в результате которых можно установить присутствие остатков организмов того времени. В этом отношении значительные результаты получены Шопфом при изучении пород докембрия [512–515].

Используя сведения о содержании отдельных органических соединений в древних осадочных отложениях, результаты палеонтологических исследований, а также данные химического синтеза органических соединений, проведенного в условиях, близких к предполагаемым условиям существования Земли на ее начальных стадиях, Кальвин [121] предлагает следующую геохронологическую таблицу химической и биологической эволюции [рис. 43].

В последние годы большие надежды возлагают на исследование изотопов углерода для установления биогенной и абиогенной природы органических соединений, в том числе аминокислот. Изотопный состав углерода обычно определяется в виде относительной величины:

$$\delta^{13}C = \left[\frac{^{13}C/^{12}C_{обр}}{^{13}C/^{12}C_{станд}} - 1 \right] \cdot 100,$$ где в качестве стандарта

принят стандарт PDB, $^{13}C/^{12}C$ которого равно 0,0112372. Известно, что изотопный состав углерода фотосинтезирующих организмов значительно отличается от изотопного состава углекислоты атмосферы или морских карбонатов более высоким содержанием ^{12}C, т. е. легким изотопом углерода. Ранее считали, что на основании различия в отношении $^{13}C/^{12}C$ разных объектов можно судить о происхождении углерода в разных осадочных отложениях, о его биогенной или небиологической природе. Но последующие исследования показали сложность в распределении изотопов углерода в разных природных объектах. Так, средний изотопный состав тканей живых организмов, органического вещества осадочных пород, углей, нефтей – легкий и находится в

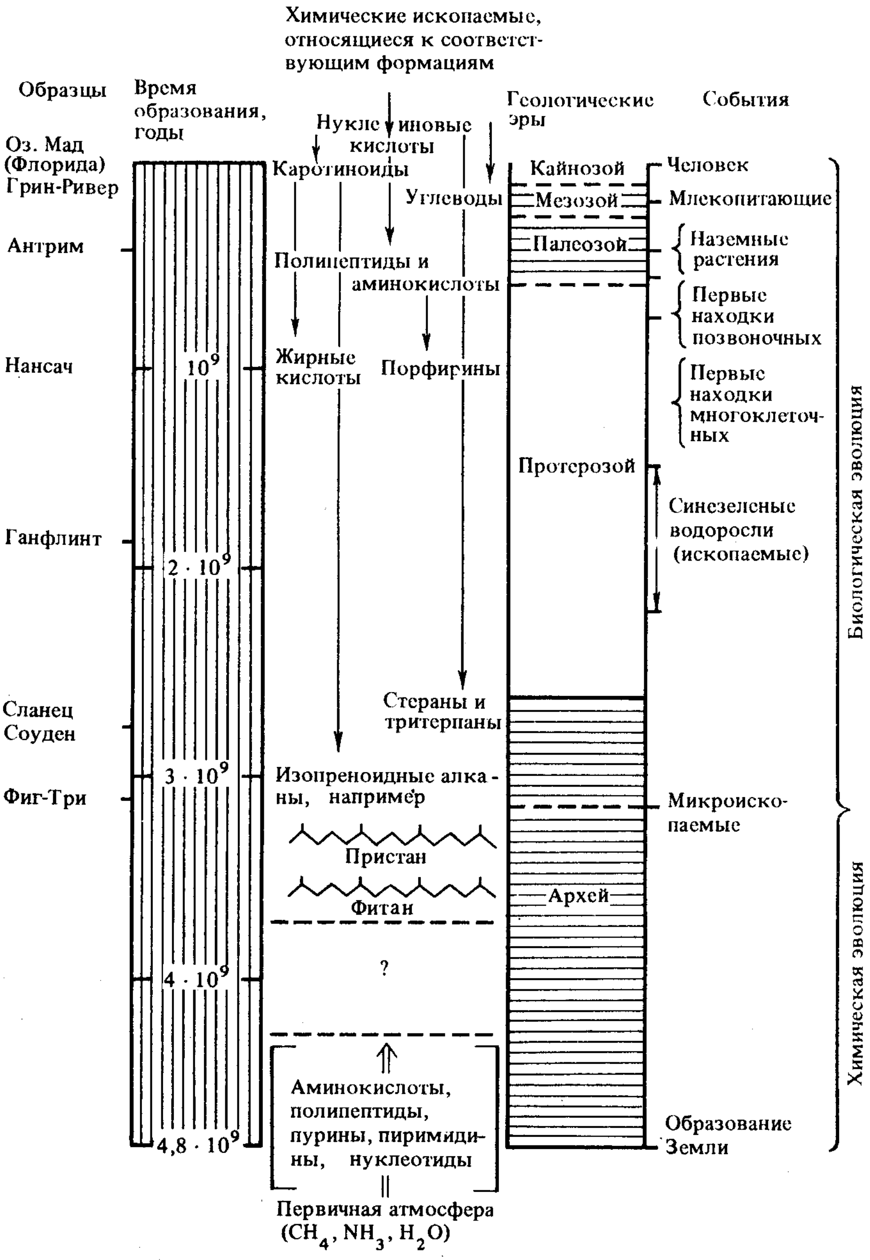


Рис. 43. Геохронологическая таблица химической и биологической эволюции [121]

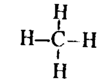
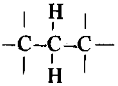
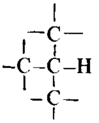
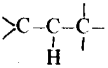
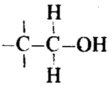
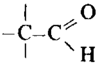
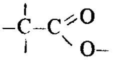
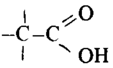
пределах $\delta^{13}C=-2,5\%$. $\delta^{13}C$ для всех метеоритов в среднем также составляет $-2,5\%$, за исключением углистых хондритов ($\delta^{13}C=-0,52\%$). Кроме того, углерод магматических пород Земли, в том числе ультраосновных пород мантии, имеет одинаковый изотопный состав, который близок к среднему составу углерода всех метеоритов и тоже составляет $\delta^{13}C=-2,5\%$ [61, 80].

Морские организмы содержат больше тяжелого изотопа ^{13}C по сравнению с наземными растениями. Различие между изотопным составом углерода морских и наземных организмов объясняется тем, что морские растения в процессе фотосинтеза используют более тяжелый по составу углерода бикарбонат морской воды, в то время как наземные растения поглощают более легкий углекислый газ из атмосферы. Было установлено, что снижение pH и изменение температуры влияют на растворимость карбонатов. Именно изменением температуры и pH воды в древних морях Дегенс объясняет появление организмов, способных образовывать раковину на границе кембрия и докембрия [77]. Несмотря на то что установлен несомненный биологический изотопный эффект, заключающийся в том, что углерод живых организмов обогащен изотопом ^{12}C по сравнению с исходной углекислотой атмосферы и морскими карбонатами, простое соотношение $^{13}C/^{12}C$ не может служить признаком биогенности или абиогенности исследуемого материала.

В последние годы Э.М. Галимовым высказано представление о том, что в биологических системах существует упорядоченное внутримолекулярное и межмолекулярное распределение изотопов углерода. Им было показано, что состав изотопов углерода биомолекул определяется не столько кинетическим, сколько термодинамическим изотопным эффектом [61–65, 353]. По его представлениям, кроме термодинамического изотопного фактора, характеризующего органическое соединение в целом (β_Σ- фактор), имеет физический смысл некоторая величина (β_i- фактор), характеризующая изотопно-обменные свойства атома в данной группировке молекулы. Это дало основание Э.М. Галимову ввести понятие о значении внутримолекулярных термодинамических изотопных эффектов. Им был разработан метод оценки термодинамических изотопных эффектов сложных органических соединений [62, 63, 65, 353]. Было показано, что обнаруженные ранее различия в изотопном составе углерода отдельных биохимических фракций имеют закономерный характер и находятся в тесной связи с величинами термодинамических изотопных факторов соответствующих соединений. Чем больше величина β-факторов, тем больше содержание изотопного ^{13}C в данном соединении (β_Σ-факторы) или в определенном структурном положении этого соединения (β_i-факторы). В табл. 23 показан вероятный изотопный состав углерода, входящего в различные структурные группы органического вещества, и β_i-фактор этих групп. По представлениям Э.М. Галимова, преимущественное накопление того или иного изотопа углерода в отдельном органическом соединении или в отдельной группировке определяется структурным положением данного атома углерода, типом образуемых связей и явлением термодина-

Таблица 23

Вероятный изотопный состав углерода, входящего в различные структурные группы органического вещества (исходя из внутримолекулярных изотопных эффектов) [66]

Структурная группа, в которую входит данный атом углерода	Структура	β_i-фактор	$\delta^{13}C$, %
CH_3-группа		1,132	−3,0
CH_2-группа		1,140	−2,2
СН-группа		1,167	−1,25
Ароматическое кольцо		1,170	−1,9
Спиртовая группа		1,157	−1,175
Альдегидная группа		1,170	−1,1
Кетонная группа		1,188	−0,2
Карбоксильная группа		1,197	−0,25
Двуокись углерода	CO_2	1,192	0,0

мического упорядоченного распределения углерода в биологической системе. Если в процессе ферментативной реакции атом углерода включается в новую атомную группировку и появляется новая химическая связь, то его изотопный состав хранит информацию прежней структуры, т.е. β_i-фактор останется прежним.

На основании данных изотопного состава углерода аминокислот, выделенных Эйбелсоном и Хоерингом из хлореллы [271], Э.М. Галимовым были вычислены β-факторы для каждой аминокислоты. Оказалось, что наиболее изотопически "легкой" аминокислоте–лейцину ($\delta^{13}C$=−2,27%) отвечает

минимальная величина β_ϵ=фактора, равная 1,118, т.е. обогащение углерода этой аминокислоты изотопом ^{12}C предсказывается термодинамически. Наибольшая величина термодинамического изотопного фактора (β_ϵ C = −1,179) получена для аспарагиновой кислоты, что отвечает ее наибольшему обогащению ^{13}C ($\delta^{13}C$=−0,68%). Подобная корреляция установлена и для других органических соединений [65]. Л.А. Кодина и В.Н. Генералова [128] исследовали внутримолекулярные и межмолекулярные изотопные эффекты на примере фенольных соединений и аминокислот биогенного происхождения. Они установили для лейцина, тирозина, аланина и глутаминовой кислоты, выделенных из белков, обогащение углерода карбоксильной группы тяжелым изотопом. Аминокислоты, выделенные из одного белка, имели разный изотопный состав углерода. Наиболее изотопически "легким" оказался тирозин ($\delta^{13}C$=−2,76%), наиболее "тяжелым" – глицин ($\delta^{13}C$=−2,10%). Также было обнаружено заметное повышенное содержание изотопа ^{13}C в метоксильной группе ванилина по сравнению с углеродом ароматического кольца. Э.М. Галимовым [62] была вычислена величина β_i-фактора для разных групп углерода, встречающихся в органических соединениях биогенной природы. Применяя метод определения β_i-факторов, Э.М. Галимов и др. [66] показали роль органического вещества в качестве восстановителя урана в гидротермальном процессе.

А.П. Виноградов и др. [48] сделали важное заключение о том, что явление внутримолекулярной изотопической гетерогенности может быть использовано для идентификации биогенных и абиогенных форм углерода. В аминокислотах биологической природы изотопы углерода распределяются регулярно, упорядоченно, в соответствии с величинами

термодинамических изотопных эффектов. В то же время в аминокислотах синтетической природы, полученных абиогенным путем, распределение изотопов углерода может быть произвольным и не связано с термодинамическими изотопными факторами. Дальнейшее накопление фактов и развитие работ в этой области даст возможность установить основные показатели биогенной и абиогенной природы аминокислот, углеводов, углеводородов, порфиринов и других органических соединений, что имеет большое значение для представлений о генезисе нефтей, органического вещества многих пород докембрия, а также для развития теории происхождения жизни.

В заключение следует сказать, что не вызывает сомнений огромное значение органического вещества в геохимических процессах. На схеме представлена роль органического вещества в осадочных отложениях на разных этапах их геологической истории. Во всех этих процессах большую роль играют также отдельные компоненты ископаемого органического вещества – аминокислоты, углеводы и др.

На основании наших знаний о значении органического вещества в геохимических процессах можно заключить, что необходимо дальнейшее, более глубокое изучение роли отдельных органических соединений в реакциях конденсации ископаемого органического вещества торфов, углей, сланцев, а также в образовании летучих органических соединений, которые могли бы служить материалом для образования нефтей, газов, в гидротермальных процессах и т.д. Дальнейшее применение современных методов исследования – масс-спектроскопии, изотопии и других – значительно углубит и расширит наши представления об ископаемом органическом веществе разного геологического возраста и разной степени превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аарна А.Я.* Об образовании горючих сланцев Эстонского месторождения. – В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959.
2. *Алексеев Ф.А., Лебедев В.С., Овсянников В.М.* Изотопный состав углерода газов биохимического происхождения. М., "Недра", 1973.
3. *Али-Заде А.А., Венер В.В., Шойхет П.А.* Сравнительная характеристика органического вещества современных осадков Западного и Восточного склонов Южно-Каспийской впадины. – В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М., "Наука", 1970.
4. *Альтовский М.Е.* Органическое вещество и микрофлора подземных вод и их значение для оценки нефтегазоносности. – В кн.: Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
5. *Альтовский М.Е., Быкова Е.Л., Кузнецова В.И., Швец В.М.* Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтеобразования. Гостоптехиздат, 1962.
6. *Архангельский А.Д.* Об осадках Черного моря и их значение в познании осадочных пород. – Бюл. Моск. об-ва испыт. природы. Отд. геол., 1927, 5, № 3-4.
7. *Архангельский А.Д., Страхов Н.М.* Геологическое строение и история развития Черного моря. М. – Л., Изд-во АН СССР, 1938.
8. *Барашков Г.К.* Сравнительная биохимия водорослей. М., "Пищевая промышленность", 1972.
9. *Барс Е.А.* Растворенное органическое вещество подземных вод и возможность его использования в нефтяной геологии. – В кн.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963.
10. *Барс Е.А.* Значение изучения органического вещества подземных вод для нефтепоисковых целей. – Труды Зап.-Сиб. науч.-исслед. развед. нефт. ин-та, 1967, № 3.
11. *Барсков И.С.* Значение органической фазы скелета для его минералогии и распределения малых элементов. – Вестник МГУ, Геология, № 5, 1974.
12. *Барсков И.С.* Биохимические и микроструктурные методы в палеонтологии. – В кн.: Стратиграфия, палеонтология, М., 6, 1975.
13. *Барсуков В.Л., Наумов Г.Б., Соколова Н.Т.* Поведение урана в процессах образования гидротермальных жильных месторождений. – В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963.
14. *Батурин Г.Н.* О содержании урана в осадках Каспийского моря. – Атомная энергия, 1966, 21, № 4.
15. *Батурин Г.Н.* Уран в современном морском осадкообразовании. М., Атомиздат, 1975.
16. *Беляева Н.В.* Планктонные фораминиферы в поверхностном слое осадков Тихого океана. – В кн.: Тихий океан. Микрофлора и микрофауна в современных осадках Тихого океана. М., "Наука", 1969.
17. *Беляева Н.В.* Особенности химического состава раковин планктонных фораминифер. – Океанология, 1973, 13, № 2.
18. *Берлин Г.С., Хабаков А.В.* К вопросу о минералогическом составе ростров верхнемеловых белемнитов. – Геохимия, 1966, № 12.
19. *Берлин Г.С., Хабаков А.В.* Результаты определений палеотемператур по белемнитам кальций-магниевым методом. Бюл. Моск. об-ва испыт. природы. Отдел геол., 1968, № 1.
20. *Блох А.М., Коченов А.В.* Элементы-примеси в костном фосфате ископаемых рыб. – В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 24. М., "Наука", 1964.

21. *Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Романкевич Е.А.* Органическое вещество взве сей и донных осадков морей и океанов. – В кн.: Органическое вещество сов ременных и ископаемых осадков. М., "Наука", 1971.
22. *Богоров В.Г.* Биологическая трансформация и обмен энергии и веществ в океа не. – Океанология, 1967, 7, вып. 5.
23. *Богоров В.Г.* О количестве вещества в живых организмах мирового океана. – В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., "Нау ка", 1971.
24. *Бордовский О.К.* Гуминовые вещества в осадках западной части Беренгова мо ря. – ДАН СССР, 1957, 113, № 1.
25. *Бордовский О.К.* Накопление и преобразование органического вещества в морс ких осадках. М., "Недра", 1964.
26. *Бордовский О.К.* Органическое вещество морских и океанских осадков в стади раннего диагенеза. М., "Наука", 1974.
27. *Бурлакова З.П.* Одноклеточные и многоклеточные водоросли-продуценты рас творенного органического вещества в море. В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М., "Наука", 1970.
28. *Бутузова Г.Ю., Холодов В.Н.* Изучение осадкообразования в Черном море и его роль в развитии идей Н.М. Страхова. – Проблемы литологии и гео химии осадочных пород и руд (К 75-летию акад. Н.М. Страхова). М., "Наука", 1975.
29. *Быкова Е.Л.* К вопросу изучения органических веществ в подземных водах. – В кн.: Проблемы гидрогеологии. М., Госгеолтехиздат, 1960.
30. *Быкова Е.Л., Голева Г.А., Декусар З.Б.* Результаты изучения органических ве ществ в подземных водах Камчатки. – Геохимия, 1971, № 2.
31. *Вассоевич Н.Б.* О происхождении нефти. – Труды ВНИГРИ. Нов. сер., 1955 вып. 83, № 1.
32. *Вассоевич Н.Б.* Значение изучения органического вещества в современных и ископаемых осадках. – В кн.: Органическое вещество современных и ископае мых осадков. М., "Наука", 1971.
33. *Вассоевич Н.Б.* Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. – В кн.: Природа органическо го вещества современных и ископаемых осадков. М., "Наука", 1973.
34. *Вебер В.В., Горская А.И.* и др. Накопление и преобразование органического ве щества в современных морских осадках. М., Гостоптехиздат, 1956.
35. *Венер Р.А.* Состав и свойства меланоидинов. – Химия твердого топлива, 1967 № 6.
36. *Вержбинская Н.А., Савина М.В.* Эволюция гликолитической системы в типе мол люсков. – Эволюц. биохим. и физиол. 1971, 7, № 4.
37. *Вернадский В.И.* Избр. сочинения, т. 4, кн. 2. История природных вод. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 637.
38. *Вернадский В.И.* Живое вещество в биосфере. – Избр. соч., т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1960.
39. *Вернадский В.И.* Химическое строение Земли и ее окружения. М., "Наука", 1965.
40. *Виноградов А.П.* Химический элементарный состав организмов моря. М., Изд-во АН СССР, 1944. (The elementary chemical composition of marine organisms. New Haven, 1953).
41. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
42. *Виноградов А.П.* Химия Земли. – В кн.: Глазами ученого. М., Изд-во АН СССР 1963.
43. *Виноградов А.П.* "Органическое вещество в химии Земли". – В кн.: *Манс кая С.М., Дроздова Т.В.* Геохимия органического вещества. М., "Наука", 1964.
44. *Виноградов А.П.* Газовый режим Земли. – В кн.: Химия земной коры, т. 2. М., "Наука", 1964.
45. *Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М., "Наука", 1967.
46. *Виноградов А.П.* Введение. – В кн.: *Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изото пов углевода. М., "Наука", 1968.

47. *Виноградов А.П.* Направление исследований в науках о Земле. – Вестн. АН СССР, 1970, № 1.
48. *Виноградов А.П., Галимов Э.М., Кодина Л.А., Генералова В.Н.* Внутримолекулярное распределение изотопов углерода как критерий биологического и небиологического происхождения органических соединений. – Геохимия, 1976, № 1.
49. *Виноградов А.П., Гриненко В.А., Устинов В.И.* Изотопный состав соединений серы в Черном море. – Геохимия, 1962, № 10.
50. *Виноградов А.П., Тейс Р.В.* Изотопный состав кислорода разного происхождения (кислород фотосинтеза, воздуха, CO_2, H_2O). – ДАН СССР, 1941, 33, № 9.
51. *Вихренко П.М.* Распределение и состав органического вещества в поверхностном слое осадков Атлантического океана. – В кн.: Химические процессы в морях и океанах. Изд-во "Наука", М., 1966.
52. *Волков И.И.* О свободном сероводороде и некоторых продуктах его превращения в осадках Черного моря. – Труды Ин-та океанологии АН СССР, 1961, 50.
53. *Волкова Н.А.* Фитопланктон древнейших отложений Северо-Западного Подмосковья и его значение для стратиграфии. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1964, № 4.
54. *Волкова Н.А.* О природе и классификации микрофоссилей растительного происхождения из докембрия и нижнего палеозоя. – Палеонт. журн., 1965, № 1.
55. *Вологдин А.Г.* Древнейшие водоросли СССР. М., Изд-во АН СССР, 1962.
56. *Вологдин А.Г.* Строматолиты. – ДАН СССР, 1965, **151**, № 1.
57. *Вологдин А.Г.* Новые данные о палеонтологии докембрия. – Вестн. АН СССР, 1969, № 10.
58. *Вологдин А.Г., Сергиенко И.З., Егоров И.А., Бобылева М.И.* Открытие аминокислот и сахаров в породах докембрия Карелии. – ДАН СССР, 1970, **191**, № 5.
59. *Волштейн Л.М., Анохова Л.С.* О типах комплексов состава 1:2 двухвалентной платины с аспарагиновой кислотой. – Журн. неорг. химии, 1961, **6**, № 2.
60. *Волштейн Л.М., Анохова Л.С.* Комплексные соединения двухвалентной платины с лейцином. – Журн. неорг. химии, 1963, **8**, № 9.
61. *Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М., "Недра", 1968.
62. *Галимов Э.М.* Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., "Недра", 1973.
63. *Галимов Э.М.* Приближенный способ оценки термодинамических изотопных факторов. – Журн. физ. химии, 1974, **47**, № 2.
64. *Галимов Э.М., Кодина Л.А., Генералова В.Н.* Экспериментальное исследование внутри- и межмолекулярных эффектов в ароматических соединениях биогенной природы. – Геохимия, 1976, № 1.
65. *Галимов Э.М., Ширинский В.Г.* Упорядоченное распределение изотопов углерода в индивидуальных соединениях и компонентах липидной фракции организмов. – Геохимия, 1975, № 4.
66. *Галимов Э.М., Тугаринов А.И., Никитин А.А.* О происхождении вевелита в гидротермальном урановом месторождении. – Геохимия, 1975, № 1.
67. *Геккер Р.Ф., Мерклин Р.Л.* Об особенностях захоронения рыб в майкопских глинистых сланцах Северной Осетии. – Изв. АН СССР. Сер. биол., 1946, № 6.
68. *Германов А.И.* К пробеме участия органического вещества подземных вод в геохимических превращениях верхней геосферы континентов (вместо предисловия). – Труды ВНИИ гидрогеол. и инж. геол., 1970, вып. 33.
69. *Гладышев Б.Н.* Распространение легко гидролизуемых гексозаминосодержащих веществ у растений. – Биохимия, 1955, **20**, № 6.
70. *Горшкова Т.И.* Органическое вещество донных отложений Балтийского моря. – В кн.: Химические процессы в морях и океанах. М., "Наука", 1966.
71. *Горшкова Т.И.* Условия накопления органического вещества в современных осадках морей СССР. – В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., "Наука", 1973.
72. *Горюнова С.В., Ржанова Г.Н., Орлеанский В.К.* Сине-зеленые водоросли (биохимия, физиология, роль в практике). М., "Наука", 1969.
73. *Грасси Н.* Химия процессов деструкции полимеров. – В кн.: Старение и стабилизация полимеров. М., "Наука", 1964.
74. *Гринберг А.А., Яцимирский К.В.* Периодический закон Д.И. Менделеева и устойчивость комплексных соединений. Изв. АН СССР. Сер. хим. наук, 1952, № 2.

75. *Давиташвили Л.Ш.* Краткий курс палеонтологии. М., Изд-во литер. по геол. и охране недр, 1958.
76. *Давыдов Ю.В., Казанский Ю.П., Катаева В.Н.* О влиянии организмов на состав морской воды.– Труды Ин-та геол., геофиз.Сиб.отд.АН СССР, 1974, вып.84.
77. *Дегенс Э.Т.* Геохимия осадочных образований. М., "Мир", 1967. (*Degens E.T.* "Geochemistry of sediments", A Brief Survey Prentice-Hall, Ing. Englewood Cliffs, New Jersey, 1965).
78. *Дегенс Э.Т.* Диагенез (и катагенез) органического вещества. – В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., "Мир", 1971.
79. *Дегенс Э.Т.* История осадконакопления в Черном море за последние 25 000 лет. – В кн.: Осадочные процессы, т. 4, кн. 1, М., 1973.
80. *Дегенс Э.Т.* Биогеохимия устойчивых изотопов углерода. – В кн.: Органическая геохимия. Л., "Недра", 1974.
81. *Дегенс Э.Т., Ройтер Дж. Х.* Аналитические методы исследования в органической химии. – В кн.: Органическая геохимия. Вып. I. М., "Недра", 1967.
82. *Дегенс Э.Т., Чилингар Дж. В.* Диагенез подземных вод. – В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., "Мир", 1971.
83. *Депплес Э.К.* Кремнезем как фактор диагенеза (и катагенеза). – В кн.: "Диагенез и катагенез осадочных образований". М., "Мир", 1971.
84. *Дмитриев Г.А.* Интинское ископаемое озеро. – Природа, 1956, № 11.
85. *Драгунов С.С.* Строение гуминовых кислот и приготовление гуминовых удобрений. – Труды Моск. торф. ин-та, 1958, вып. 8.
86. *Драгунов С.С., Желеховцева И.Н., Стрелкова Е.И.* Сравнительное исследование почвенных и торфяных гуминовых кислот. – Почвоведение, 1948, № 1.
87. *Дроздова, Т.В.* Хитин и его превращение в природных процессах. Образование меланоидинов. – Успехи соврем. биол., 1959, **47**, № 3.
88. *Дроздова Т.В.* Химическое исследование ископаемой кожи земноводного нижепермского периода. – ДАН СССР, 1962, **145**, № 3.
89. *Дроздова Т.В.* Роль гуминовых кислот в геохимии почв. – Почвоведение, 1963, № 3.
90. *Дроздова Т.В.* Геохимическая роль гуминовых кислот. ("Studies about Humus". Trasaction of the Intern. Symposium "Humus et planta IV"). Прага, 1967.
91. *Дроздова Т.В.* Аминокислоты в органических остатках осадочных пород. – Труды Биогеохим. лабор.ГЕОХИ им. В.И. Вернадского АН СССР, 1968, **12**.
92. *Дроздова Т.В.* Органическое вещество белемнитов. – Геохимия, 1969, № 10.
93. *Дроздова Т.В.* Участие меланоидиновой реакции в образовании гуминовых кислот. ("Humus et planta V", Studies about Humus). Прага, 1971.
94. *Дроздова Т.В.* Геохимические условия сохранности аминокислот и порфириновых структур в осадочных отложениях. – В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., "Наука", 1972.
95. *Дроздова Т.В.* Органическое вещество как показатель некоторых геохимических процессов в осадочных отложениях. – В кн.: Труды I-го Межд. геохим. конгресса", 1972. М., "Наука", 1973.
96. *Дроздова Т.В.* Аминокислоты как признак сохранности органического вещества осадочных отложений. – В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., "Наука", 1973.
97. *Дроздова Т.В.* Органическое вещество скелетов ископаемых беспозвоночных.– Труды Биогеохим.лабор.ГЕОХИ им. В.И. Вернадского АН СССР, 1974, 13.
98. *Дроздова Т.В.* Аминокислоты как показатель геологической эволюции органического вещества древних отложений. – В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. Вып. **4**, кн. 2, М., "Наука", 1975.
99. *Дроздова Т.В.* Преобразование белков и аминокислот в осадочных породах. – В кн.: "Тезисы XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии". М., "Наука", 1975.
100. *Дроздова Т.В., Блох А.М.* Аминокислоты в костных остатках ископаемых позвоночных. – Геохимия, № 6, 1966.

101. *Дроздова Т.В., Богачева М.П., Пискарева Т.А., Гурский Ю.Н.* Определение хлорофилла и феофитина в осадках Черного моря. – В кн.: Химико-океанографические исследования морей и океанов. М., "Наука", 1975.
102. *Дроздова Т.В., Гурский Ю.Н.* Условия сохранности хлорофилла, феофитина и гуминовых веществ в отложениях Черного моря. – Геохимия, 1972, № 3.
103. *Дроздова Т.В., Карякин А.В., Краснова В.А.* Химический состав и инфракрасные спектры поглощения органической матрицы раковины каракатицы Sepia pharaonis. – Эволюц. биохим. и физиол., 1971, 7, № 4.
104. *Дроздова Т.В, Коченов А.В.* Об органическом веществе ископаемых костей рыб. – Геохимия, 1960, № 8.
105. *Дроздова Т.В., Коченов А.В., Батурин Г.Н.* Некоторые особенности компонентного состава современных морских осадков. – Геохимия, 1967, № 10.
106. *Дроздова Т.В., Найдин Д.П., Стешенко Л.Е., Тейс Р.В.* Сохранность органического вещества в рострах белемнитов. – Геохимия, 1974, № 6.
107. *Дроздова Т.В., Чиненов В.А.* Порфириновые структуры в современных и древних отложениях. – В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., "Наука", 1974.
108. *Дроздова Т.В., Якубович К.И., Костантинов Н.Ф.* Об органическом веществе из флюоритовых руд Покрово- Киреевского месторождения в Приазовье. – Геохимия, 1964, № 6.
109. *Ермаков В.В., Ковальский В.В.* Биологическое значение селена. Селеновые эндемии. – Успехи соврем. биол., 1968, 65, вып. 2.
110. *Ефремов И.А.* Фауна наземных позвоночных в пермских медистых песчаниках Западного Приуралья. – Труды Палеонтол. ин-та АН СССР, 1954, 54.
111. *Ефремов И.А., Вьюшков Б.Л.* Каталог местонахождений пермских и триасовых наземных позвоночных на территории СССР. – Труды Палеонтол. ин-та АН СССР, 1955, 56.
112. *Желиговская Н.Н., Черняев И.И.* Химия комплексных соединений. М., "Высшая школа", 1966.
113. *Жемчужников Ю.А., Гинзбург А.И.* Основы петрологии углей. Изд-во АН СССР, 1960.
114. *Жоли М.* Физическая химия денатурированных белков. М., "Мир", 1968.
115. *Жузе А.П., Мухина В.В., Козлова О.Г.* Диатомеи и силикофлягелляты в поверхностном слое осадков Тихого океана. – В кн.: Тихий океан. Микрофлора и макрофауна в современных осадках Тихого океана. М., "Наука", 1973.
116. *Заславский Е.М., Аммосова Я.М.* Состав органического вещества современных осадков Каспийского моря. – В кн.: "Природа органического вещества современных и ископаемых осадков". М., "Наука", 1973.
117. *Звонкова Е.Н.* Пептиды и белки. – В кн.: "Химия биологически активных природных соединений". М., "Химия", 1970.
118. *Зырин Н.Г., Овчинникова М.Ф., Орлов Д.С.* Аминокислотный состав гуминовых кислот и фульвокислот некоторых типов почв. – Агрохимия, 1964, № 4.
119. *Ивашкевич Т.М., Купревич В.Ф., Щербакова Т.А.* Свободные аминокислоты в почве. – ДАН БССР, 1962, 6.
120. *Казаков Е.И.* Генезис и химическая природа пресноводных сапропелей. – Труды Ин-та горюч. ископ. АН СССР, 1950, 2.
121. *Кальвин М.* Химическая эволюция. М., "Мир", 1971. (*Calvin M.* "Chemical Evolution". Oxford et the Clarendon Press, 1969).
122. *Караваев Н.М.* О лигнитах. Химия и технология топлива и масел, М., Гостоптехиздат, 1957.
123. *Караваев Н.М., Будяк Н.Ф.* Исследование так называемых гуминовых кислот пресноводных сапропелей. – Труды ИГИ АН СССР, 1950, 111.
124. *Караваев Н.М., Венер И.М., Королева К.И.* О составе и химической природе сапропелевых кислот. – ДАН СССР, 1964, 156, № 4.
125. *Ковалев В.А., Жуховская А.Л.* Физико-химические условия среды торфяных болот. – В кн.: Вопросы геол. Белоруссии. Минск, Изд-во АН БССР, 1974.
126. *Ковальский В.В.* Геохимическая экология. М., "Наука", 1974.

127. *Ковальский В.В., Ермаков В.В.* К определению селена в биологических материалах. – Журн. аналит. химии, 1966, 21, № 4.
128. *Кодина Л.А., Генералова В.Н.* Внутримолекулярные и межмолекулярные изотопные эффекты на примере фенольных соединений и аминокислот природного происхождения. XI Менделеевский сьезд по общей и прикл. химии. Рефераты докл. и сообщений, № 1. М., "Наука", 1975.
129. *Колесников Ч.М.* Палеобиохимические и микроструктурные исследования в палеолимнологии. Л., "Наука", 1974.
130. *Конжукова Е.Д.* Нижнепермская фауна наземных позвоночных северного Приуралья. – ДАН СССР, 1953, 84, № 4.
131. *Конжукова Е.Д.* Интинская фауна нижней перми северного Приуралья. – Труды Палеонтол. ин-та АН СССР, 1956, 62.
132. *Кононова М.М.* Проблемы почвенного гумуса и современные задачи его изучения. М., Изд-во АН СССР, 1951.
133. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
134. *Кононова М.М., Александрова И.В.* Применение метода распределительной хроматографии на бумаге при изучении форм азота гумусовых веществ. – Почвоведение, 1956, № 5.
135. *Константинов Н.Ф., Зарицкий А.И., Якубович К.И.* Некоторые особенности состава и строения флюоритовых руд Покрово-Киреевского месторождения в Приазовье. – Изв. вузов. Геология и разведка, 1967, № I .
136. *Конторович А.Э., Богородская Л.И., Мельникова В.М.* Анаэробные превращения органического вещества в древних морских осадках. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 9.
137. *Коршак В.В., Виноградова С.В.* Равновесная конденсация. М., "Недра", 1968.
138. *Кордэ К.Б.* Водоросли кембрия юго-востока Сибирской платформы. – Труды Палеонтол. ин-та АН СССР, 1961, вып. 89.
139. *Кордэ К.Б.* Водоросли кембрия. М., "Наука", 1973.
140. *Коченов А.В., Батурин Г.Н., Мишкус К.М.* Уран и редкие металлы в колонках донных осадков Черного и Средиземного морей. – Геохимия, 1967, № I .
141. *Кочетков Н.К., Кудряшов Л.И., Сенченкова Т.М.* Рацемизация аминокислот под действием γ-излучения. – ДАН СССР, 1970, 195, № 2.
142. *Красновский А.А., Дроздова Н.Н.* Сравнительное исследование тушения флуоресценции хлорофилла и его аналогов, действие каротина на эффект тушения. – ДАН СССР, 1966, 166, № 10.
143. *Краускопф Е.* Осадочные месторождения. В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., ИЛ, 1958.
144. *Крепс Е.М.* Фосфолипиды клеточных мембран нервной системы в развитии животного мира. Л., "Наука", 1967.
145. *Кретович В.Л.* Основы биохимии растений. М., "Высшая школа", 1971.
146. *Крисс А.Е.* Океаническая микробиология: некоторые общие итоги исследования в этой области. – Океанология, 1965, 5, № 1.
147. *Крисс А.Е.* О роли нестойкого органического вещества аллохтонного происхождения в продуктивности мирового океана. – ДАН СССР, 1973, 209, № 6.
148. *Крылов И.Н.* Строматолиты (их природа, классификация и использование для стратиграфии докембрия). В кн: Стратиграфия, Палеонтология, т.3, М., 1972.
149. *Крылов И.Н., Васина Р.А.* Древнейшие следы жизни на Земле. – В кн.: Стратиграфия. Палеонтология, т. 6. М., 1975.
150. *Кругликова С.Б.* Радиолярии в поверхностном слое осадков северной половины Тихого океана. – В кн.: Тихий океан. Микрофлора и микрофауна в современных осадках Тихого океана. М., "Наука", 1969.
151. *Кузнецов С.И.* Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., Изд-во "Наука", 1970.
152. *Куприн П.Н., Багиров В.И.* Геохимическая характеристика органического вещества донных отложений Среднего и Южного Каспия. – В кн.: Комплексные исследования Каспийского моря, вып. 1. Изд-во МГУ, 1970.

153. *Лавров В.В.* О стратиграфическом положении кушкукских слоев в Тургайской впадине. – Изв. АН Каз. ССР. Сер, геол., 1955, № 19.
154. *Ларина Н.К., Дроздова Т.В., Касаточкин В.И.* Об участии белков в образовании гуминовых веществ в природе. – Почвоведение, 1970, № 12.
155. *Ларская Е.С.* О некоторых особенностях в распределении рассеянного органического вещества в мезо-кайнозойских отложениях западного Предкавказья. – Геохимия, 1965, № 12.
156. *Ленинджер А.* Биохимия. Молекулярные основы структуры и функции клетки. М., "Мир", 1974.
157. *Лисицын А.П.* Основные закономерности распределения современных кремнистых осадков и их связь с климатической зональностью. – В кн.: Геохимия кремнезема. М., "Наука", 1966, с. 90–191.
158. *Лисицын А.П.* Осадкообразование в океане. Количественное распределение осадочного материала. М., "Наука", 1974.
159. *Лопухин А.С.* Микрофоссили рифея северо-восточного Прианабарья (низовье р. Лены, пос. Чекуровка). – Изв. вузов Геология и разведка, 1974, № 7.
160. *Лопухин А.С.* К вопросу о происхождении органического вещества в докембрийских осадочных породах. – В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., "Наука", 1974.
161. *Лукашев Ю.Ф., Бекасова О.Д.* Широтное изменение содержания органических и минеральных соединений азота и растительных пигментов в воде Северотропической зоны Атлантики. – Океанология, 1974, **14**, № 5.
162. *Люцарев С.В., Романкевич Е.А.* Органический углерод, фосфор и азот в водах Японского моря. – Океанология, 1975, **15**, № 2.
163. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М., "Мир", 1967.
164. *Маль С.С., Поваркова С.С., Панкратов Н.С., Сливка Э.М., Максименок Г.И.* Превращения углеводов и аминокислот при разогревании фрезерного торфа. – Химия твердого топлива, 1968, № 6.
165. *Маль С.С., Сливка З.М., Поваркова С.С.* Изменение содержания аминокислот в торфе и гуминовых кислотах торфа в процессе саморазогревания при хранении. – Химия твердого топлива, 1974, № 5.
166. *Манская С.М.* Ископаемое органическое вещество и нефть. – Геохимия, 1970, № 3.
167. *Манская С.М.* Успехи органической геохимии. – Успехи химии, 1970, **39**, № 5.
168. *Манская С.М., Дроздова Т.В.* Образование меланоидинов из хитина. – ДАН СССР, 1954, **96**, № 3.
169. *Манская С.М., Дроздова Т.В.* Геохимия органического вещества. М., "Наука", 1964. (*Manskaya, Drozdova.* "Geochemistry of Organic Substances". Pergamon Press, 1968).
170. *Манская С.М., Кодина Л.А.* Геохимия лигнина. М., "Наука", 1975.
171. *Мархинин Е.К.* Предбиологические соединения в пепле вулкана. – Природа, 1974, № 8.
172. *Мархинин Е.К., Подклетов И.Е., Збруева А.И.* Аминокислоты, углеводороды и другие органические соединения в ювенильном вулканическом пепле. – ДАН СССР, 1975, **222**, № 6.
173. *Маслов В.П.* Водоросли и карбонатоосаждение. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1961, № 12.
174. *Найдин Д.П.* Морфология и палеобиология верхнемеловых белемнитов. – Изд-во МГУ, 1969.
175. *Найдин Д.П., Тейс Р.В., Задорожный И.К.* Некоторые новые данные о температурах маастрихтских бассейнов Русской платформы и сопредельных областей по изотопному составу кислорода в рострах белемнитов.– Геохимия, 1964, №10.
176. *Наппа Л.А.* О химической природе азота керогена диктионемового сланца. Таллин, 1964.
177. *Наппа Л.А., Фомина А.С.* К вопросу об азоте органического вещества диктионемового сланца. Таллин, Изд-во АН Эстон. ССР, 1960.

178. *Наумова С.Н.* Споры из кембрийских и силурийских отложений. – Вестн. АН СССР, 1946, № 10.
179. *Наумова С.Н.* Споры нижнего кембрия. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1949, № 4.
180. *Наумова С.Н.* Споры древних свит западного склона Южного Урала. – Труды Моск. об-ва испыт. природы. Отд. геол., 1951, 1.
181. *Овчаренко Ф.Д., Возовенко Н.В., Теличкун В.П., Тараскевич Ю.И.* Адсорбция аминокислот на монтмориллоните. – Укр. хим. журн., 1969, 35, № 2.
182. *Оглоблин К.Ф., Халифа-Заде Ч.М.* Распространение урана в раковинах современных и ископаемых моллюсков. – Геохимия, 1974, № 2.
183. *Опарин А.И.* Возникновение жизни на Земле. М., Изд-во АН СССР, 1957.
184. *Опарин А.И.* Жизнь, ее природа, происхождение и развитие М., "Наука", 1968.
185. Органическая геохимия, вып. 1. М., "Недра", 1967; вып. 2, 1970; вып. 3, 1971.
186. Органическая геохимия. Л., "Недра", 1974 (Organic geochemistry. Methods and results. Springer-Verlag Berlin-Heid – New York, 1969).
187. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв. Изд-во МГУ, 1974.
188. *Павловская Т.Е., Пасынский А.Г.* Первичное образование аминокислот в ультрафиолетовых лучах и в электрическом разряде. – В кн.: Труды Межд. симпозиума "Возникновение жизни на Земле". М., Изд-во АН СССР, 1959.
189. *Перельман А.И.* Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). – М., "Недра", 1968.
190. *Петрова И.С.* Протеолитические ферменты актиномицетов. М., "Наука", 1976.
191. *Посохов Е.В.* Формирование химического состава подземных вод. М., Гидрометеоиздат, 1969.
192. *Пресняк А.Г., Гринева А.В., Ковалевская И.П.; Никелевич Р.Г.* О взаимодействии хлорида таллия (III) с аспарагином, аспарагиновой и глутаминовой кислотами. Журн. общ. химии, 1973, № II.
193. *Пустовалов А.В.* Геохимические фации. – Проблемы сов. геол. 1933, № 1.
194. *Радионова Э.П.* Микрофитолиты и сходные с ними образования в рифее и фанерозое. – В кн.: Стратиграфия. Палеонтология, т. 3. М., 1972.
195. *Раковский В.Е., Каганович Ф.Л., Новичкова Е.А.* Химия пирогенных процессов. Минск, Изд-во АН БССР, 1959.
196. *Раковский В.Е., Пальман И.А.* Торфяная промышленность, 1965, № 5.
197. *Раудсепп Х.* О генезисе эстонского горючего сланца – кукерсита. – В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых, М., 1959.
198. *Родионова К.Ф., Пентина Т.Ю., Чуткерашвили С.Е.* Гуминовые кислоты. В кн.:Основные закономерности и изменения состава органического вещества осадочных пород отдельных нефтегазоносных областей СССР. М., "Недра", 1972.
199. *Романкевич Е.А.* Органическое вещество в донных отложениях Тихого океана к востоку от Камчатки. – В кн.: Химия моря. М., Изд-во АН СССР, 1960.
200. *Романкевич Е.А.* Органическое вещество в поверхностном слое осадков западной части Тихого океана. – В кн.: Океанологические исследования, т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1962.
201. *Романкевич Е.А.* Биогеохимический состав осадков Тихого океана. – Литология и полезные ископ., 1974, № 1.
202. *Романкевич Е.А.* Биоорганический состав взвеси и донных осадков северо-западной части Тихого океана. – В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., "Наука", 1974.
203. *Ронов А.Б.* Органический углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью). – Геохимия, 1958, № 5.
204. *Ронов А.Б.* Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли. – Геохимия, 1972, № 2.
205. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А.* Эволюция химического состава пород щитов и осадочного покрова Русской и Североамериканской платформ. – Геохимия, 1970, № 4.
206. *Руттен М.* Происхождение жизни. М., "Мир", 1973.
207. *Самойлов Я.В.* Палеофизиология (палеобиохимия) и ее геологическое значение. – В кн.: Биолиты. Л., Научное хим.-технол. изд-во ВСНХ, 1929.

208. *Сергиенко И.З., Бобылева М.И., Егоров И.А., Фонин В.Л.* Аминокислотный и углеводный состав органического вещества в скелете тениальных археоциат. – ДАН СССР, 1970, **190**, № 3.
209. *Сергиенко И.З., Бобылева М.И., Сидоренко Св. А., Егоров И.А.* Аминокислоты в древнейших отложениях (на примере нианитовых сланцев Кольского полуострова). – ДАН СССР, 1974, **215**, № 2.
210. *Сергиенко И.З., Вологдин А.Г., Егоров И.А., Бобылева М.И.* Открытие аминокислот и сахаров в породах докембрия Карелии.–В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.,"Наука", 1973.
211. *Сидоренко А.В., Сидоренко С.А.* Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах и некоторые геологические проблемы. – ДАН СССР, 1968, **183**, № 1.
212. *Сидоренко Св.А., Сидоренко А.В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. – Труды ГИН АН СССР, 1975, вып. 277.
213. *Симонов Е.Ф., Лукьянов В.Б.* Образование аминокислот в тихом электрическом разряде в системах, содержащих азот. – Вестн. МГУ, Химия, 1973, № 1.
214. *Симонов Е.Ф., Лукьянов В.Б., Рошаль Е.Р.* Образование аминокислот в системе $CH_4 + CO_2 + NH_3$ в тихом электрическом разряде. – Вестник МГУ. Химия, 1974, № 3.
215. *Скопинцев Б.А.* Органическое вещество морской воды в отношении образования осадков. – В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
216. *Скопинцев Б.А.* Современные достижения в изучении органического вещества вод океанов. – Океанология, 1971, **11**, вып. 6.
217. *Скопинцев Б.А.* Формирование химического состава вод и осадков Черного моря. М., Гидрометеоиздат, 1975.
218. *Сливка З.М., Маль С.С.* Исследование изменения химического состава низинного торфа в процессе саморазогревания. Изменение состава аминокислот. III. – Изв. АН БССР, Сер. хим. наук, 1969, № 3.
219. *Сливка З.М., Маль С.С.* Изменение состава α-аминокислот и превращение различных форм азотистых соединений при саморазогревании торфа. – В кн.: Превращение торфа и его компонентов в процессе саморазогревания при хранении. Минск, "Наука и техника", 1972.
220. *Слуцкий Л.И.* Биохимия нормальной и паталогически измененной соединительной ткани. Л., "Медицина", 1969.
221. *Смолин П.П.* Апоонколитовые талькиты Предбайкалья и схема классификации регионально-метаморфических тальконосных провинций. – ДАН СССР, 1971, **109**, № 3.
222. *Смирнов В.П.* Рыбы Северо-Кавказского олигоцена (Черноречекнский район). – Труды Узб. ун-та, 1936, **1**.
223. *Солдатенков А.П., Сытинский И.А.* Предбиологический синтез аминокислот и их поиск в метеоритах и лунных породах. – Успехи химии, 1976, **45**, вып. 2.
224. *Соколов Б.С.* О значении древнейших микрофоссилий растительной природы. – В кн.: Микрофоссилии СССР (Труды Ин-та геологии и геофизики, вып. 81). Новосибирск, "Наука", 1974.
225. *Соколова Н.Т., Моторина З.М., Кремнева М.А.* Органическое вещество в процессе околожильного гидротермального метасоматоза. – В кн.: Межд. геохим. конгресс. Тезисы докладов, т.1. М., "Наука", 1971.
226. *Соколова Н.Т., Моторина З.М., Успенский В.А., Умнова Е.Г., Кремнева М.А.* Преобразование рассеянного органического вещества под воздействием процессов контактового метаморфизма и ураноносных гидротермальных растворов. – Геохимия, 1972, № 1.
227. *Сорокин Ю.И.* Микробиологические исследования в Черном море. О методах отбора проб при изучении бактериального населения водной толщи. – Микробиология, 1962, **21**, № 4.
228. *Сорокин Ю.И.* Количественный учет микрофлоры грунтов центральной части Тихого океана. – Океанология, 1963, **111**, № 3.

229. *Сорокин Ю.И.* Численность и продукция бактерий в воде и донных осадках центральной части Тихого океана. – ДАН СССР, 1970, 192, № 3.
230. *Стадников Г.Л.* Происхождение углей и нефти. М., Изд-во АН СССР, 1937.
231. *Старикова Н.Д., Коржикова Л.И.* Содержание и состав аминокислот в воде, взвеси, осадках и грунтовых растворах Черного моря. – Геохимия, 1972, № 2.
232. *Старикова Н.Д., Коржикова Л.И.* Аминокислотный состав органического вещества в северо-западной части Тихого океана. – В кн.: Химия морей и океанов. М., "Наука", 1973.
233. *Страхов Н.М.* Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. Изв. АН СССР, Сер. геол, 1953, № 5.
234. *Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. II. Закономерности состава и размещения гумидных отложений. М., Изд-во АН СССР, 1960.
235. *Страхов Н.М.* О значении сероводородного заражения наддонной воды бассейна для аутигенного минералообразования в его осадках (на примере Черного моря). – В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
236. *Страхов Н.М.* Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене. – Литол. и полезн. ископ., 1971, № 3.
237. *Стрепихиев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л.* Основы химии высокомолекулярных соединений. М., "Химия", 1967.
238. *Султанов К.М., Исаев С.А.* К вопросу о сравнительном изучении химического элементарного состава раковин современных и ископаемых беспозвоночных. – Учен. зап. Азерб. ун-та. Сер. геол.-геогр., 1967, № 2.
239. *Султанов К.М., Эфендиев Х.М.* К вопросу о распространении меди в раковинах современных пелеципод Каспийского моря. – Учен. зап. Азерб. ун-та. Сер. геол.-геогр., 1965, № 2.
240. *Султанов К.М., Эфендиев Х.М.* Распределение свинца в раковинах современных и ископаемых пелеципод апшеронского яруса и современного Каспия. – Учен. зап. Азерб. ун-та. Сер. геол.-геогр., 1969, № 3.
241. *Тейс Р.С., Найдин Д.П., Задорожный И.К.* Определение верхнемеловых температур Русской платформы и других областей СССР по изотопному составу органогенного кальция. – В кн.: Проблемы геохимии. М., "Наука", 1965.
242. *Тимофеев Б.В.* Древнепалеозойские отложения в Молдавии. – ДАН СССР, новая серия, 1952, 86, № 6.
243. *Тимофеев Б.В.* Находки спор в кембрийских и докембрийских отложениях Восточной Сибири. – ДАН СССР, 1955, 105, № 3.
244. *Товстопят Е.С., Еременко В.Н., Назарова А.А.* Комплексные соединения тяжелых металлов с аминокислотами, встречающимися в природных водах. – Гидрохим. материалы, 1971, 56.
245. *Толчельникова С.Н., Яблочкина С.П.* Аминокислоты фуксум-торфа. – В кн.: Труды ВНИИ гидролиза растит. материалов, 1974, № 24.
246. *Тримонис Э.С.* Некоторые особенности современного карбонатонакопления в Черном море. – Океанология, 1973, 13, № 5.
247. *Тугаринов А.И.* Об эволюции рудообразования в истории Земли. – В кн.: Геохимия. Межд. геол. конгресс, XXIV сессия. Докл. сов. геологов, проблема 10. М., "Наука", 1972.
248. *Успенский В.А.* Об органическом веществе диктионемовых сланцев. – Химия твердого топлива, 1938, 9, № 1.
249. *Успенский В.А.* Введение в геохимию нефти. Л., "Недра", 1970.
250. *Фименко З.З.* Содержание органического вещества в сестоне Черного и Азовского морей. – В кн.: Исследование планктона Черного и Азовского морей. Киев, 1965.
251. *Флоровская В.Н., Гурский Ю.Н.* Особенности состава органического вещества глубоководных осадков Черного моря. – В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М., "Наука", 1970.
252. *Фомина А.С., Наппа Л.А., Кузик И.Г.* О формах азота и аминокислотном составе гидролизатов органического вещества горючих сланцев Балтийского месторождения Украинской ССР. – Химия твердого топлива, 1973, № 4.
253. *Херд Ч.Д.* Пиролиз соединений углерода. ГОНТИ–НКТП–СССР, 1938.

254. *Хорн Р.* Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М., "Мир", 1972.
255. *Чудинов П.К.* Кладбище древних зверообразных. – Природа, 1963, № 4.
256. *Шабарова Н.Т.* Азотистые вещества сапропеля. – Труды Лаборат. сапропельных отложений, 1950, вып. № 4.
257. *Шабарова Н.Т.* Распределение органических веществ в подземных водах. – Сов. геология, 1961, № 8.
258. *Швец В.М.* Некоторые данные об органическом веществе подземных вод. – Сов. геология, 1959, № 6.
259. *Швец В.М.* Содержание и распределение органического вещества в подземных водах. – АН СССР, 1971, **201**, № 2.
260. *Шишкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. М., "Наука", 1972.
261. *Шишкина О.В., Павлова Г.А., Быкова В.С.* Преобразование в процессе диагенеза иловых вод Японского желоба. – Океанология, 1973, **13**, № 4.
262. *Штрауб Ф.Б.* Биохимия. Будапешт, Изд-во АН Венгрии, 1963, с. 621.
263. *Щербина В.В.* Комплексные соединения и перенос элементов в зоне гипергенеза. – Геохимия, 1956, № 5.
264. *Щербина В.В.* Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах. – Геохимия, 1962, № 11.
265. *Щербина В.В.* Основы геохимии. М., "Недра", 1972.
266. *Яцимирский К.Б.* Устойчивость комплексных соединений в водных растворах. – Успехи химии, 1953, **22**, № 4.
267. *Abelson P.H.* Amino acids in fossils. – Science, 1954, **119**, 576.
268. *Abelson P.H.* Geochemistry of organic substances. – In: Res. Geochemistry. New York. London, John Wiley and Sons, 1959. (В кн: Геохимические исследования, 1961).
269. *Abelson P.H.* Geochemistry of amino acids. – Intern. Ser. Monographs Earth Sci., **16.** Organic geochemistry. L. – N. Y. – P., Pergamon Press, 1963.
270. *Abelson P.H., Hare P.E.* Recent amino acids in the Gutlint chert. – Annual Rept. Director. Geophys. Lab. Carnegie Inst. 1967–1968, Year book, **67**, 1969.
271. *Abelson P.H., Hoering T.C.* Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms. – Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1961, **47**, 623.
272. *Aizenshtat Z., Baedecker M.J., Kaplan L.R.* Distribution and diagenesis of organic compounds in JOYDES sediment from Gult of Mexico and Western Atlantic. – Geochim. et cosmochim. acta, 1973, **37**, № 8.
273. *Alba H., Iokoyama Y., Tanaka H.* Copper (II) complex of histidine and its related compounds in aqueous solutions. – Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, **47**, N 4.
274. *Alba H., Iokoyama A., Tanaka H.* Copper (II) complexes of glycyl-L-histidine, glycyl-L-histidylglycine, and glycyl-glycil-histidine in aqueous solution. – Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, **47**, № 6.
275. *Akiyama M.* Quantitative analysis of the amino acids in Japanese fossil scallup shells. – J. Geol. Soc. Japan, 1964, **70**, 508.
276. *Akiyama M.* Conchiolin-constituent amino acids and shell structures in bivalved shells. – Proc. Japan Acad., 1966, **42**, N 7.
277. *Akiyama M.* The amino acid composition of scallop shell proteins and non-proteins. – Biomineralization, 1971, **3**, 65.
278. *Akiyama M.* Chemical composition and molecular weight distribution of dissolved organic matter produced by bacterial degradation of green algae. – Geochem. J., 1971b, **6**, № 2.
279. *Akiyama M., Davidson F.D., Matter P., Wyckoff R.W.G.* Liquid and gas chromatographic analyses of several fossil proteins. – Compar. Biochem. Physiol., 1971, **38B**, 93.
280. *Akiyama M., Johns W.D.* Amino acids in the cretaceous pierre shale of eastern wyoming, North America. – Pacific Geology, 1972, N 4.
281. *Akiyama M., Wyckoff R.W.G.* The total amino acid content of fossil pecten shells. – Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1970, **67**, № 3.
282. *Anderson D.M., Banin A.* Soil and water and its relationship to the origin of life. – Origin Life, 1975, **6**, 29.

283. *Aniel A.U., Miller D.S., Friedman G.M.* Incorporation of uranium in modern corals. – Sedimentology, 1973, **20**, № 4.
284. *Armstrong W.G., Tarlo Holstead L.D.* Amino-acid components in fossil calcified tissues. – Nature, 1966, **210**, № 5035.
285. *Astbury W.T., Beighton E., Parker K.D.* The gross-*B* configuration in supercontracted proteins. – Biochem. et biophys. acta, 1959, **35**, 17.
286. *Attwood N.M., Zola H.* The association betwenn chitin and protein in some chitinous tissue. – Comp. Biochem. Phys., 1967, **20**, № 3.
287. *Bada J.L., Luvendyk B.P., Maynard J.B.* Marine sediments: dating by the recimization of amino acids. – Science, 1970, **170**, 730.
288. *Barghoorn E.S.* The oldest fossils. – Scient. American, 1971, **224**, № 5.
289. *Barghoorn E.S., Schopf J. W.* Microorganisms three billion years old from precambrian of South Africa. – Science, 1966, **152**, N 3723.
290. *Beauvais M., Beauvais L.* Influence de la diagenèse sur la microstructure des madrépo-raires fossils. – C. r. Acad. sci., 1975; D277, 1973.
291. *Bevelander G., Nakahara H.* On electron microscope study of the formation of the nacreous layer in the shell of certain bivalve molluscs. – Calcified Tissue Res., 1969, **3**, N 1.
292. *Bevelander G., Nakahara H.* In electron microscope study of the formation of the ligament of Mytilus edulis and Pinctada radiata. – Calcified Tissue Res., 1969, **4**, № 2.
293. *Blackman P.D., Todd R.* Mineralogy of some foraminifera as related to their classification and ecology. – J. Paleontol., 1959, **33**, N 1.
294. *Bodenheimer W., Heller L.* Sorption of α-amino acids by copper montmorillonite. – Clay Minerals, 1967, **7**, 167.
295. *Bohling H.* Free dissolved amino acids in sea water. – Marine biol., 1970, **6**, N 3.
296. *Bremner J.M.* Recent work on soil organic matter at Rothamsted. – Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1955, **60**, № 1–3.
297. *Bricteux-Grègoire C., Florkin M., Grègoire Ch.* Prism conchiolin of modern or fossil molluscan shells. An example of protein paleization. – Compar. Biochem. Physiol., 1968, **24**, № 2.
298. *Briggs M.H.* Amino acids amd peptides from New Zealand fossils. – N.Z.J. Geol. and Geophys., 1961, **4**, № 4.
299. Calcification in biological systems. Washington, 1960.
300. *Casagrande D.J., Given P.H.* Geochemistry of amino acids in some Florida peat accumulations. – I. Analytical approach and total amino acid concentrations. – Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, **38**, № 3.
301. *Chassin P.* Adsorption du glycocolle par la montmorillonite. – Bull. Groupe franç. argiles, 1969, **21**, 71.
302. *Cloos P., Calicis B., Fripiat J.J., Makay K.* Absorption of amino acids and peptides by montmorillonite. I. Chemical X-ray diffraction studies. – Proc. Intern. Clay Conf., Jerusalem, 1966, **1**, 223.
303. *Coulson C.B., Davies R.I., Khan E.J.A.* Humic acid investigation II. Studies on the fractionation of humic acids. – Soil Sci., 1959, **10**, № 2.
304. *Crumpton N.J.* Identification of amino sugars. – Biochem. J., 1959, **72**, N 3-4.
305. *Degens E.T.* Geochemistry of sediments. New Jersey, Brief Survey Prentice-Hall, Englewood cliffe, 1965 (Геохимия осадочных образований. М., "Мир", 1967).
306. *Degens E.T.* Synthesis of organic matter in the presence of silicate and lime. – Chem. Geol., 1974, **13**, № 7.
307. *Degens E.T., Bajor M.* Die Verteilung von Aminosäuren in bituminösen Sedimenten and ihre Bedeutung für die Kohlen and Erdölgeologie. – Glückauf, 1960, **96**, N 24.
308. *Degens E.T., Carey F.G., Spencer D.W.* Amino-acids and aminosugars in calcified tissues of Portunid Crabs. – Nature, 1967, **216**, № 5115.
309. *Degens E.T., Emery K.O., Reuter J.H.* Organic materials in recent and ancient sediments. Pt III. Biochemical compounds in San Diego trough, California. – Neues Jahrb. Geol. und Pälaontol. Monatsh., 1963, № 5.
310. *Degens E.T., Hunt J.M.* Thermal stability of amino compounds in recent and ancient sediments. Humic acids and kerogen concentrates. – Intern. Meeting Organic Processes Geochemistry. Paris, 1964.

311. *Degens E.T., Johannesson B.M., Meyer R.M.* Mineralization processes in molluscs and their paleontological significance. – Naturwissenschaften, 1967, **54**, № 24.
312. *Degens E.T., Love S.* Comparative studies of amino-acids in shell structures of Gyraulus trochiformis, Stahl from the tertiary of Steinheim, Germany. – Nature, 1965, **205**, N 4974, 876.
313. *Degens E.T., Matheja J., Jackson T.* Template catalysis: asymmetric polymerization of amino acids on clay minerals. – Nature, 1970, **227**, 492.
314. *Degens E.T., Mopper K.* Early diagenesis of organic matter in marine soils. – Soil Sci., 1975, **119**, N 1.
315. *Degens E.T., Prhashnowsky A., Emery K.O.* Organic materials im recent and ancient sediments. Pt. II. Amino acids in marine sediments of Santa Barbara Basin, California. – Neues Jahrb. Geol. und Palaöntol., 1961, N 8.
316. *Degens E.T., Reuter J.H.* Analytical techniques in the field of organic geochemistry. – Intern. Ser. Monographs Earth, Advances in organic geochemistry. L.–N. Y.–P., Pergamon Press, 1964, p. 377.
317. *Degens E.T., Reuter J.H., Shaw K.N.F.* Biochemical compounds in offshore California sediments and sea waters. – Geochim. et cosmochim. acta, 1964, **28**, N 1.
318. *Degens E.T., Schmidt H.* Paläobiochemie. ein neues Arbeitsgebiet der Evolutionsforschung. – Paläontol. Z.,1966, **40**, N 3/4.
319. *Degens E.T., Spencer D.W., Parker R.H.* Paleobiochemistry of molluscan shell proteins. – Compar. Biochem. Physiol., 1967, **20**, N 2.
320. *Digby P.S.B.* Molluscan structure. – Nature, 1967, **219**, N 5081.
321. *Doberenz A.R., Miller M.F., Wyckoff R.W.G.* An analysis of fossil enamel proteins. – Calcified Tissue Res., 1969, **3**, N 1.
322. *Doberenz A.R., Wyckoff R.W.G.* Fine structure in fossil collagen. – Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1967, **57**, N 3.
323. *Douglas A.G., Eglinton G., Henderson W.* Thermal alteration of the organic matter in sediments. – Advances in Organic Geochemistry, 1966. Pergamon Press, 1970.
324. *Doyle B.B., Bendit E.G., Blout E.R.* Infra-red spectroscopy of collagen and collagen-like polypeptides. – Biopolymers, 1975, **14**, 937.
325. *Drozdova T.V.* Participation of the melanoidin reaction in the formation of humic acids. – In: Studies about humus. Trans. Intern. Sympos. "Humus et Planta V". Prague, 1971.
326. *Drozdova T.V.* Geochemistry of amino acids and carbohydrates in old and recent sediments. – Advances Organ. Geochem., 1973. Editions technip. 1974.
327. *Dungworth G., Vrenken J.A.Th., Schwartz A.W.* Amino acid compositions of pleistocene collagens. – Compar. Biochem. Physiol., 1975, **51B**, 331.
328. *Duursma E.K.* The dissolved organic constituents of sea water. – In: Chemical oceanography, v. I, Chap. II. Acad. Press, 1965.
329. *Eastoe J.E.* Composition of collagen and allied proteins. – In: Treatise on collagen, I. Chemistry of collagen. London, New York, Acad. Press (AF), 1967.
330. *Eastoe J.E.* Chemical aspects of the matrix concept in calcified tissue organisation calcified tissue. – Res., 1968, **2**, N 1.
331. *Eglinton G., Calvin M.* Chemical fossils. – Scient. American, 1967, **216**, N 1.
332. *Eller W., Koch K.* Synthetische Darstellung von Huminsäueren. – Ber. Dtsch. chem. Ges., 1920, **7**, 17.
333. *Emery K.O., Rittenberg S.C.* Early diagenesis of California basin sediments in relations to origin of oil. – Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1952, **38**, N 5.
334. *Enders C., Theis K.* Die Melanoidine und ihre Beziehung zu den Huminsäuren. – Brennstoff-Chemie, 1938, **19**, N 19.
335. *Enders C.* Wie entstehet der Humus in der Natur? – Angew. Chemie, 1943, **56**, N 41/42.
336. *Erben H., Flaie G., Siehl A.* Ammonoids: early autogeny of ultramicroscopical shell structure. – Nature, 1968, **219**, N 5152.
337. *Erben H., Watabe N.* Crystal formation and grouth in bivalve nacre. – Nature, 1974, **248**, N 5444.
338. *Erdman J.G., Marlett E.M., Hanson W.E.* Survival of amino acids in marine sediments. – Science, 1956, **124**, N3230.

339. *Erdman J.G.* Some chemical aspects of petroleum genesis as related to the problem of source bed recognition. – Geochim. et cosmochim. acta, 1961, **22**, N 1.
340. *Erdtman H.* Studies on the formation of complex oxidation and condensation products of phenols. – Proc. Roy. Soc., 1933, **143**, 177.
341. *Evered D.F.* Origin proposed for nonprotein amino acids in meteorites.– Nature, 1974, **252**, N 5482.
342. *Flaig W.* Comparation chemical investigations an humic compounds and their model sibstances. – Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., Ser. A, 1960, **1**, N 4.
343. *Flaig W.* Chemie der Huminsstoffe. – Suomen kem., 1961, **A33**, 229.
344. *Flaig W.* The chemistry of humic substances. – In: The use of isotopes in soil organic matter studies. New York, Pergamon Press, 1966.
345. *Flaig W.* Chemical composition and physical properties of humic substances. – Sympos. "Humus et Planta". Pragua, 1967.
346. *Florkin M.* A molecular approach to phylogeny. Amsterdam (London), New York, Elsevier, Publ. Co., 1966.
347. *Florkin M.* Fossil shell "conchiolines" and other preserved biopolimers. – In: Organic Geochemistry. Methods and Results. New York, Springer–Verl., 1969.
348. *Florkin M.M., Grégoire Ch., Brideux-Grégoire C., Schoffeniels E., Courrier M.R.* Conchiolines de nacres fossiles. – C. r. Acad. sci., 1961, **252**, 440.
349. *Fremy E.* Recherches chimiques sur les os. – Ann. chim. phys. Ser. **3**, 1855, N 43.
350. *Frushour R.S., Koenig J.L.* Raman scattering of collagen, gelatin, and elastin. – In: Biological mineralization. John Wiley and Sons, 1975.
351. *Fujiwara T.* Аминокислоты в раковине мелового аммонита. – J. Geol. Soc. Japan, 1961, 67, N 785; Р.Ж. Геология 7Б249, 1972.
352. *Fujiwara T.* Palaeobiochemical studies ion the organic substances remaining in various sorts of fossils. – Misc. Repts. Res. Inst. Natur. Resources, 1962, N 58–59.
353. *Galimov E.M.* Organic geochemictry of carbon isotopes. – Advances in organic geochem. – In: Proc. 6th Intern. Congr. Orgen. Geochem., Edit. Techn., 1974.
354. *Gelpi E., Oró J.* Organic compounds in meteorites. IV. Gas chromatographic-mass spectrometric studies on the isoprenoids and other isomeric alkanes in carbonaceous chondrites. – Geochim. et cosmochim. acta, 1970, **34**, N 9.
355. *Giles C.H., Agnihortri V.G.* Monolayers of chitin. – Chemistry and Industry, 1969, N 23.
356. *Goerther H.R., van Kroepelin H.* Petrographische und chemische Untersuchungen am Posidonienschiefer Nordwest-Deutschlands. – Erdöl und Kohle, 1956, **10**, 680.
357. *Goffinet M., Jeuniaux C.* Composition chimique de la fraction "nacroine" de la conchioline de nacre de Nautilus pompilius Lamarck. – Compar. Biochem. Physiol., 1969, **29**, 277.
358. *Goh K.M.* Amino acid levels as indicators of paleosoils in New Zealand soil profiles. – Geoderma, 1972, N 7.
359. *Gottschalk A., Partridge S.M.* Interaction between simple sugars and amino acids. – Nature, 1950, **165**, N 4200.
360. *Grandjean J., Grégoire Ch., Lutis A.* Paleobiochemie. On the mineral components and the remnants of organic structures in shells of fossil molluscs. – Acad. Roy. Belg. Bull. Clas. Sci., 5. Serie, 1964, **50**, N 5.
361. *Greenland D.J., Laby R.H., Quirk J.P.* Absorption of glycine and its di-, tri-, and tetrapeptides by montmorillonite. – Trans. Faraday Soc., 1962, **58**, 829.
362. *Greenland D.J., Laby R.H., Quirk J.P.* Adsorption of amino acids and peptides by montmorillonite and illite. Pt I. Cation exchange and proton transfer. – Trans. Faraday Soc., 1965, **61**, 2013.
363. *Greenland D.J., Laby R.H., Quirk J.P.* Adsorption of amino acids and peptides by montmorillonite and illite. Pt 2. Physical adsorption. – Trans. Faraday Soc., 1965, **61**, 2024.
364. *Grégoire Ch.* Conchiolin remnants in mother-of-pearl from fossil Cephalopoda. – Nature, 1959, **184**, 1157.
365. *Grégoire Ch.* Sur la structure de la nacre septale des Spirulidae étudiée au microscope électronique. – Arch. Intern. physiol. et biochim., 1961, **69**, 374.
366. *Grégoire Ch.* Thermal changes in the Nautilus shell. – Nature, 1964, **203**, 868.

367. *Gregoire Ch.* Experimental alteration of the Nautilus shell by factor involved in diagenesis and metamorphism. Pt 1. Thermal changes in conchiolin matrix of mother-of-pearl. – Bull. Inst. Roy. Sci. Belg., 1968, 44, № 25.
368. *Grégoire Ch.* Experimental diagenesis of the Nautilus shell. – Advances in organic geochemistry, 1966. – In:Intern. Ser. Monogr. Earth Sci., v. 32. Pergamon Press, 1970.
369. *Grégoire Ch., Teichert C.* Conchiolin membranes in shell and cameral deposits of Pennsylvanean Chefalopods Oklahoma. – Oklahoma Geol. Notes, 1965, **25**, № 7.
370. *Gross J.* Biochemistry and comprehensive treatise, v. 5. N. Y.–London, 1963.
371. *Gross J., Piez K. A.* The nature of collagen. I. Invertebrate collagens. – In: Calcification in biological systems. Washington, 1960.
372. *Gvirtzman G., Friedman G. M., Miller D. S.* Control and distribution of uranium in coral reefs during diagenesis. – J. Sediment Petrol., 1973, **43**, № 4.
373. *Hackman R. H.* Studies on chitin. IV. The occurrence of complexes in which chitin and protein are co-valently linked. Austral. J. Biol. Sci., 1960, **13**, № 4.
374. *Hackman R. H., Mrs. Goldberg M. M.* Structure of a_1=β_{12}=$u_2\gamma$ Chitin. – Division Entomol., 1964.
375. *Hall A., Kennedy W. J.* Aragonite in fossils. – Pros. Roy. Soc., 1967, **168**, Ser. B, № 1013.
376. *Han J., Simoneit B. R., Burlingame A. L., Calvin M.* Organic analysis of the Pueblite de Allende meteorite. – Nature, 1969, **222**, 354.
377. *Harada K.* Origin and development of optical activity of bioorganic compounds on the primordial Earth. – Intern. Sympos. Hydrogeochem. and Biogeochem. Tokyo, 1970.
378. *Hare P. E.* Amino acids in the proteins from aragonite and calcite in the shells of Mytilus californianus. – Science, 1963, **139**, № 3351.
379. *Hare P. E.* Geochemistry of proteins, peptides and amino acids. – In: Organic geochemistry, methods and results. Berlin-Heidelberg-New York, Springer-Verl., 1969.
380. *Hare PE.* Effect of hydrolysis on the racemization rate of amino acids. – Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst., 1969–1970, Year book, 1971, **70**.
381. *Hare P.E.* Amino acid geochemistry of the sediment core from the Cariaco trench. – Annual Rept. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst., 1971–1972, Year book, 1972, **71**.
382. *Hare P. E.* Amino acid dating of bone the influence of water. – Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Insn., 1973–1974, Year book, 1974, **78**.
383. *Hare P. E., Abelson P. H.* Amino acid composition of some calcified proteins. – Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst., Year book, 1965, **64**, 223.
384. *Hare P. E., Abelson P. H.* Racemization of amino acids in fossil shells. – Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie. Inst., 1966–1967, Year book, 1968, **66**.
385. *Hare P.E., Hoering T.C.* Separation of amino acids optic isomers by gas chromatography. – Annual Rept. Direktor Geophys. Lab. Garnegie Inst., Year book, 1973, 72.
386. *Hare P. E., Mitterer R. M.* Nonprotein amino acids in fossil shells. – Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst., 1965–1966, Year book, 1967, **65**.
387. *Hare P. E., Mitterer R. M.* Laboratory simulation of amino acid diagenesis in fossils. – Annual Rept. Director. Geophys. Lab. Carnegie Inst., 1967–1968, Year book, **67**.
388. *Harington J. S.* Natural occurence of amino acids in virigin crocidolite asbestos and banded ironstone. – Science, 1962, **138**, № 3539.
389. *Haworth R. D.* The chemical nature of humic acod. – Soil Sci., 1971, **3**, № 1.
390. *Heijkenskjöld F., Möllerberg H.* Amino-acids in anthracite. – Nature, 1959, **181**, № 4605.
391. *Heller W.* Biogeochemistry and fine structure of fossil bones from bituminous strata. – Geol. Rundschau, 1966, 55, № 1.
392. *Heller W.* Methodische Untersuchungen zur Darstellung der Kollagenstruktur des fossilen und recenten Knochens. – Neues Jahrb. Geol. Paläont. Abhandl., 1967, 129, № 2.
393. *Heller W.* Paläobiochemische Aspekte der Evolution. – Naturwissenschaften, 1973, **60**, 460.
394. *Ho T. V.* Stratigraphis and paleoecologic application of waterinsoluble fraction of residual shell-proteins in fossil shells. – Bull. Geol. Soc. Amerika, 1966, 77, № 4.
395. *Ho T. V.* The amino acids of bons and dentine collagen in Pleistocene mammals. – Biochim. Biophys. Acta, 1967, 133, 568.

396. *Hodge J.E.* Dehydrated foods, chemistry of browning reactions in model systems. – J. Agris. Food Chem., 1953, 1, № 13.
397. *Hodge J.E., Rist C.E.* The Amadori rearrangement under new conditions and its significance for non-enzymatic browning reactions. – J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 2.
398. *Hoering T.C.* A comparison of melanoidin and humic acid. – Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Year book, 1973, 72.
399. *Hölder H.M.* Diagenesis of skeletal carbonates. – J. Sediment. Petrol., 1967, 37, № 3.
400. *Hölder H.M.* Notizen über postmortale Belemnitenschicksale. – Geol. Bl. No-Bayern, 1975, 25, № 1.
401. *Holt E.M., Holt S.L., Tucker W.T., Asplung R.O., Watson K.J.* Preparation of propecties of iron (III)-amino acid complexes. Iron (III) alanine, a possible ferritrin analog. – J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, № 8.
402. *Hood D.W., Park K., Prescott T.* Organic matter in sea water amino acids, fatty acids and monosacharides from hydrolysates. – Bull. Geol. Soc. Amerika, 1960, 71, № 12.
403. *Hudson J.D.* The elemental composition of the organis fraction, and the water content of some recent and fossil mollusc shells. – Geochim. et cosmochim. astá. 1967, 31, № 12.
404. *Hudson J.D.* The microstructure and mineralogy of the shell of a jurassic Mytilid (Bivalvia). – Paläontology, 1968, 11, pt 2.
405. *Hunt J.M.* Some observations on organic matter in sediments. – Paper presented at the Oil Scientific Session. – In: 25 Years Hungarian Oil. Budapest, 1962.
406. *Hunt J.M.* Organic geochemistry of the marine environment. – In: Advances Organ. Geochem., 1973. Paris, 1974.
407. *Ijiri S., Fujiwara T.* Organic constituents of the fossil teeth in the order Probenscidea. – Proc. Japan Acad., 1958, 34, № 5.
408. *Ijiri S., Fujiwara T.* Experiment of calcification by organic substance in some fossil teeth. – Proc. Japan Acad., 1959, 35, № 8.
409. *Ijiri S., Kobayashi S.* II. Actions of proteinase and hyaluronidase on the dentin matrix of human and some fossil mammalian teeth, and their calcification in vitro. – Proc. Japan Acad., 1960, 36, № 1.
410. *Isaacs W.A., Little K., Currey J.D., Tarlo L.B.H.* Collagen and a cellulose-like substance in fossil dentine and bone. – Nature, 1963, 197, № 4863.
411. *Ishiwatari R.* Compositional and optical characteristics of humic sudstances extracted trom recent Cake sediments. – J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1966, 87, 557.
412. *Ishiwatari R.* Fluorescence-microscopic observations of the natural state of chlorophyll pigments in recent sediments. – Earth Science (Chikyu Kagaku). – J. Assoc. Geol. Collabor. Japan, 1969, 23, № 5.
413. *Ishiwatari R.* Organic polymers in recent sediment-chemical nature and fate in geological environment. Tokyo, 1971.
414. *Itihara V.* Amino acids in the recent sediments. – J. Geol. Soc. Japan, 1967, 73, № 5.
415. *Itihara V.* Detection of amino sugars from cenozoic sediments of Japan. – J. Geosci., Osaka City Univ., 1970, 13, № 3.
416. *Itihara V.* Amino acids in the cenozoic sediments of Japan. – Pacific geology, 1973, № 6.
417. *Itihara V., Itihara M.* Amino acids in muddy sediments of the Osaka Group. – J. Geol. Soc. Japan, 1968, 74, № 4.
418. *Itihara V., Mitsunashi T.* Amino acids in cenozoic sediments of the Boso Peninsula. – J. Geol. Soc. Japan, 1969, 75, N 5.
419. *Jackson T.A.* Preferential polymerization and adsorption of L-optical isomers of amino acids relative to D-optical isomers on Kaolinite templates. – Chem. Geol., 1971, 7, N 4.
420. *Jakubke H.D., Jeschkeit H.* Aminosäuren, Peptide, Proteine. Eine Einführung. Berlin, Akad.-Verl., 1969.
421. *Jang S.D., Condrate R.A. Sr.* The infra-red spectra of lysine absorbed on several cation substituted montmorillonites. – Clays Clay Minerals, 1972, 20, 79.
422. *Jang S.D., Condrate R.A. Sr.* The infra-red spectra of valine on Cu-montmorillonite. – Amer. Mineralogist, 1972, 57, 494.
423. *Jeuniaux Ch.* Chitine et Chitinolyse. Liége, 1963.
424. *Jeuniaux Ch.* On some biochemical aspects of regressive evolution in animals. – In: Biochemical evolution and the Origin of Life, North-Holland Publ. Co., 1971.

425. *Jones J.D., Vallentyne J.R.* Biochemistry of organic matter. 1. Polypeptides and amino acids in fossils and sediments in relation to geothermometry. – Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 21, N 1.
426. *Jope M.* The protein of Brachiopod shell. 1. Amino acid composition and implied protein taxonomy. Comp. Biochem. Physiol., 1967, 20, N 2.
427. *Jope M.* The protein of Brachiopod shell. 2. Shell protein from fossil articulates: amino acid composition. – Comp. Biochem. Physiol., 1967, 20, N 2.
428. *Kamerbeek G., Knoes H., Grolle W.* Thermal degradation of polymers. – Soc. Chem. Ind. Monogr., 1961, N 15. (Мадорский С. "Термическое разложение органических полимеров". М., "Мир", 1967).
429. *Kanamaru F., Vand V.* The crystal structure of a clay-organic complex of 6-amino hexanoic acid and vermiculite. – Amer. Mineralogist, 1970, 55, 1550.
430. *Kemp A.L.W.* The release of amino acids from lake sediment humic substances by the proteolytic enzyme pronase. – In: Advances org. geochem., 1973. Paris, 1974.
431. *Kemp A.L.W., Mudrochova A.* The distribution and nature of amino acids and other nitrogen-containing compounds in Lake Ontario surface sediments. – Geochim. et cosmochim. acta, 1973, 37, N 9.
432. *Kennedy W.J., Hall A.* The influence of organic matter on the preservation of aragonite in fossils. – Proc. Geol. Soc. London, 1967, N 1643.
433. *King K. Jr.* 1. Preserved amino acids from silified protein in fossil Radiolaria. – Nature, 1974, 252, N 5485.
434. *King K. Jr.* 2. Comparative amino acid compositions of some siliceous microfossils. – Annual Rept. Director Geophyc. Lab., Carnegie Inst., 1973–1974. Year book, 1974, 73.
435. *Kitano V., Hood D.W.* The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate. – Geochim. et cosmochim. acta, 1965, 29, N 1.
436. *Krevelen D.W., Schujer L.* Coal Science. Amsterdam Elsev, Publ. Co, 1957.
437. *Kroepelin H.* Definierte chemische Verbindungen in Posidienschiefer. – In: Advances in organic geochemistry, Pergamon Press, 1964.
438. *Kroepelin H.* Racemisation of amino acids of silicates. – In: Advances in organic geochemistry, 1968. Pergamon Press, 1969.
439. *Kummel B.* History of the earth. An introduction to historical geology. – San-Francisco – London, 1961.
440. *Kulp J.I., Turekian K., Boyd D.W.* Strontium content of limestones and fossils. – Bull. Geol. Soc. America, 1952, 63, 701.
441. *Kvenvolden K.A.* Natural evidence for chemical and early biological evolution. – Origin Life, 1974, 5, N 1/2.
442. *Kvenvolden K.A., Peterson E.* Racemization of amino acids in sediments from Saanich Inlet British Columbia. – Schience, 1970, 169, N 3950.
443. *Kvenvolden K.A., Peterson E., Wehmiller J., Hare P.E.* Racemization of amino acids in marine sediments determined by gas chromatography. – Geochim. et cosmochim. acta, 1973, 37, N 10.
444. *Ladd J.N., Brisbane P.G.* Release of amino acids from soil humic acids by proteolytic enzymes. – Austral. J. Soil, Res., 1967, 5, N 2.
445. *Lampert D. T.A., Northcote D.H.* Hydroxyproline in primary cell of higher plants. – Nature, 1960, 188, N 4751.
446. *Landergren S.* Preliminary note on the isotopic composition of carbon in some Swedish rocks. – Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1957, 79.
447. *Lawless J.G.* Amino Acids in the Murchison meteorite. – Geochim. et cosmochim. acta, 1973, 37, N 9.
448. *Lawless J.G., Boynton C.D.* Thermal synthesis of amino acids from a simulated primitive atmosphere. – Nature, 1973, 243, N 5407.
449. *Lawless J.G., Peterson E.* Amino acids in carbonaceus chondrites. Origin Life, 1975, 6, N 1–2.
450. *Lehman W.M., Prashnowsky A.* Paleobiogeochemische Untersuchungen an Fauna und Flora aus verschidenen geologischen Formation. – Naturwissenschaften, 1959, 46, N 15.
451. *Leutwein F., Waskowiak R.* Geochemische Untersuchungen an recenten marinen Mollusken-shalen. – Neues Jahrb. Mineral., 1962, 99, N 1.
452. *Lewin J.G.C.* Calcification. – In: Physical and Biochem. of Algae. Acad. Press, 1962.

453. *Lowenstam H.A.* Factors effecting the aragonite; calcite ratios carbonatesecreting marine organisms. J. Geol., 1954, **62**, N 3.
454. *Lowenstam H.A.* Biologic problems relating to the composition and diagenesis of sediments. – In: The earth sciences. Univ. Chicago Press. Rice Univ. Semicentenn. Pudl., 1963.
455. *Lewenstam H.A., Epstein S.* Paleotemperature of the post-aptian cretaceous as determined by the oxigen isotope method. – J. Geol., 1954.
456. *Lynton B.L.* Diagenesis of skeletal carbonates. – J. Sediment. Petrol., 1967, **37**, N 3.
457. *Maillard L.C.* Formation d'humus et de combustibles mineraux sans intervention de l'oxygene atmospherique, des microorganisms, de haute temperatures on de forte pressions. – C. r. Acad. sci., 1912, **154**, 66; **155**, 1554.
458. *Maillard L.C.* Formatiom de matières humiques par action de polypeptides sur les sucres. – C. r. Acad. sci., 1913, **156**, 1159.
459. *Martin J.P., Haider K.* Microbiol. activity in relation to soil humus formation. – Soil. Sci., 1971, **111**, N 1.
460. *Mathews M.B.* Macromolecular evolution of connective tissue. – Biol. Revs. Cambridge Philos. Soc., 1967, **42**, N 4.
461. *McConnel D.* Inorganic constituents in the shelles of the living Brachiopod Lingula.– Bull. Geol. Soc. America, 1963, **74**, N 3.
462. *McLaren A.D., Peterson G.H., Barshad I.* The adsorption reactions of enzymes and proteins on clay minerals, IV: Caolinite and montmorillonite. – Soil Sci. Soc. America, Proc., 1958, 32, 239.
463. *Meenakshi V.R., Hare P.E., Watabe N., Wilbur K.M.* The chemical composition of the periostracum of the molluscan shell. – Compar. Biochem. Physiol., 1969, **29**, N 2.
464. *Menzel D.W.* The distribution of dissolved organic carbon in the Western Indian Ocean. – Deep-Sea Res., **2**, N 5, 1964.
465. *Miller L.P.* Phytochemistry, II, 1973.
466. *Miller N., Wyckoff R.W.G.* Proteins in dinosaur bones. – Proc. Nat., Acad. Sci. U.S.A., 1968, 60, 175.
467. *Miller S.L.* Production of amino acids under possible primitive earth conditions. – Science, 1975, **117**, N 3046.
468. *Miller S.L.* Formation of organic compounds on the primitive earth. – In: The origin of life on Earth. – Science, 1959, **130**, 345.
469. *Miller S.L.* The atmosphere of the primitive earth and the prebiotic synthesis of amino acids. – Origin Life, 1974, **5**, N 1/2.
470. *Miller S.L., Urey H.C.* Organic compounds synthesis on the primitive earth. – Science, 1959, **130**, 245.
471. *Mopper K., Degens E.T.* Aspects of the biogeochemistry of carbohydrates and proteins in aquatic environments. – Techn. Rept. Wood Hol. Oceanogr. Inst. Ref., 1972, N 72-58.
472. *Moore L.R.* Geomicrobiology and geomicrobiological attack on sedimented organic matter. – In: Organic geochemistry. Methods and results. Springer-Verl. – Berlin-Heidelberg-New York, 1969.
473. *Morris R.J.* The amino acid composition of a deep-water marine sediment from the upwelling region northwest of Africa.– Geochim. et cosmochim. acta, 1975, 39, №3.
474. *Mutvei H.* Ultrastructure of the mineral and organic components of molluscan nacreous layer. – Biomineralis. Res. Repts., 1970, **2**.
475. *Nissenbaum A.* The organic geochemistry of marine and terrestrial humic subutances; implications of carbon and hydrogen isotope studies. – In: Advances in organic geochemistry. Paris, 1974.
476. *Oberlies F., Prashnowsky A.A.* Biochemische und elektronenmikroskopische Untersuchung präkambrischer Gesteine. – Naturwissenschaften, 1968, **55**, N 1.
477. *Orò J.* Studies in experimental organic cosmochemistry. – Ann. N.Y. Acad. Sci., 1963, **108**, N 2.
478. *Oro J.* Prebiological organic systems. – In: The origin of prebiological systems. New York, Acad. Press, 1965. (В сб. "Происхождение предбиологических систем: "Мир" М., 1966).
479. *Päecht-Horowitz V.M.* Entstehung des Lebens. – Angew. Chemie, 1973, **85**, N 10.

480. *Palacas J.C., Swain F.M., Smith F.* Presence of carbohydrates and other organic compounds. – Nature, 1960, **185**, N 4708.
481. *Park K., Williams W.T., Prescott J.M., Hood D.W.* Amino acids in deep-sea water. – Science, 1962, **138**, N 3539.
482. *Park K., Williams W.T., Prescott J.M., Hood D.W.* Amino acids in Redrish Bay, Texas. – Publ. Inst. Marine Sci. Univ. Texas, 1963, 9.
483. *Parsons T.R., Strickland J.D.H.* Oceanic detritus. – Science, 1962, **136**, N 3613.
484. *Pauling L., Zuckerkandl E.* Chemical paleogenetics molecular restoration studies of extinct forms of life. – Acta chem. scand., 1963, **17**, Suppl. 1.
485. *Pawlicki B., Korbel A., Kobiak H.* Cells, collagen fibrils and vessels in dinosawr bone. – Nature, 1966, **211**, N 5049.
486. *Piez K., Gross J.* The amino acid composition of some fish collagens: the relation between composition and structure. – J. Biol. Chem., 1960, **295**, N 4.
487. *Pilkey O.H., Coodell H.C.* Comparison of the composition of fossil and recent mollusc shells. – Bull. Geol. Soc. America, 1964, **75**, N 3.
488. *Piper T.I., Posner A.M.* On the amino acids found in humic acid. – Soil Sci., 1969, **106**, N 3.
489. *Plunkett M.A.* The qualitative determination of some organic compounds in marine sediments. – Deep-Sea Res., 1957, **4**, N 3–4.
490. *Pocklington R.* Determination of nanomolar quantities of free amino acids dissolved in North Atlanric Ocean waters. – Anal. Biochem., 1972, **45**, N 2.
491. *Ponnamperuma C.* A biological synthesis of some nucleic acid constituents. – In: The origin of prebiological systems. New York, Acad. Press, 1965.
492. *Ponnamperuma C.* The origins of life. – London, Thomas and Hudson, 1972.
493. *Ponnamperuma C., Peterson E.* Peptide synthesis from amino acids in aqueous solution. – Science, 1965, **147**, 1572.
494. *Povoledo D., Vallentyne J.R.* Thermal reaction kinetics of the glutamic acid-pyroglutamic acid system in water. – Geochim. et cosmochim. acta, 1964, **28**, 731.
495. *Prashnowsky A., Schidlowski M.* Investigation of Pre-Cambrian thucholite. – Nature, 1967, **216**.
496. *Rankama K.* Progress in isotope geology. N.Y. – London, 1963.
497. *Rashid M.A., King L.H.* Molecular weight distribution measurements on humic and fulvic acid fractions from marine clays of the Section shelf. – Geochim. et cosmochim. acta, 1969, **33**, 147; 1970, **34**, 193.
498. *Rashid M.A., King L.H.* Chemical characteristics of fractionated humic acids associated with marine sediments. – Chem. Geol., 1971, **7**, N 1.
499. *Rausell-Colom J.A., Salvador P.S.* Complexes vermiculite-amino acids. – Clay Minerals, 1971, **9**, 139.
500. *Rausell-Colom J.A., Salvador P.S.* Gelification de vermiculite dans des solutions d'acide γ-aminobutyrique. – Clay Minerals, 1971, **9**, 193.
501. *Rittenberg S.C., Emery K.O. e.a.* Biogeochemistry of sediments in experimental Mahole. – J. Sediment. Petrol., 1963, **33**, 140.
502. *Roche J., Ranson C., Eysseric-Lafon M.* Sur la composition des scleroproteines des coquilles des mollusques (anchiolines). – C. r. Soc. biol., 1951, **145**, 1474.
503. *Rosenfeld J., Beath O.A.* Selenium, geobotany, biochemistry, toxicity and nitrition. Acad. Press, 1964.
504. *Ross D.A., Degens E.T., Makilvene Herberg R.M.* Recents sediments of the Black sea. – Oceanus, 1970, **15**, N 4.
505. *Rucker J.B.* Amino acids in calcareous marine skeletone (of the Oyster Crassosterea virginica). – Canad. J. Zool., 1965, **43**, N 2.
506. *Runham N.W.* Further investigations on the histochemistry of moluscan chitin. – Histochem. and Cytochem., 1962, **10**, N 4.
507. *Sauer F.* Chitin-Baustoff des idealen Außenskeletts. – Mikrokosmos, 1965, **56**, N 1.
508. *Shackelford M., Wyckoff R.W.G.* Collagen in fossil teetn and bones. – J. Ultrastruct. Res., 1964, **11**, N 1–2.
509. *Scharpenseel N.W., Krauße R.* Aminosäureuntersuchungen an verschiedenen organischen Sedimenten, besonders Grau- und Braunhuminsäurefraktion verschiedener Bodentypen (einschlißlich ^{12}C markierter Huminsäure). – Z. Pflanzenernähr. Düng., Bodenkunde, 1962, **96**, N 1.

510. *Schnitzer M.* Reactions between fulvic acid, a soil humic compound, and inorganic soil constituents. – Soil Sci. Soc. America Proc., 1969, **33**, N 1.
511. *Schnitzer M., Khan S.U.* Humic substances in the environment. New York, Marcel Dekker, 1972.
512. *Schopf J.W.* Microflora of the bitter springs formation late precambrian central Australia. – J. Paleontol., 1968, **42**, N 3.
513. *Schopf J.W.* The development and diversification of precambrian life. – Origin Life, 1974, **5**, N 2.
514. *Schopf J.W., Barghoorn E.S.* Alga-like fossils from the early precambrian of South Africa. – Science, 1967, **156**, N 508.
515. *Schopf J.W., Blacic J.M.* New microorganisms from the Bitter Springs formation (late Precambrian) of the northcentral Amadeus basin, Australia. – J. Paleontol., 1971, **45**, N 6.
516. *Shrift A.A.* A selenium cycle in nature? – Nature, 1964, **201**, N 4926.
517. *Shrift A., Virupaksha T.K.* Selenoamino acids in seleniumaccumulating plante. – Biochim. et biophys. acta. General Subjects, 1965, **100**, N 1.
518. *Sieskind O.* Sur les complexes d'adsorption formes en milien acide entre la montmorillonite. – C. r. Acad. sci., 1960, **250**, 2392.
519. *Simkiss K.* The organic matrix of the cyster shell. – Compar. Biochem. Phys., 1965, **16**, N 4.
520. *Simonart P., Batistic L., Magaudon I.* Isolation of protein from humic acid extracted from soil. – Plant. Soil, 1967, **27**, 2.
521. *Sinex F.M., Faris B.* Isolation of gelatin from ancient bones. – Science, 1959, **129**, N 3354.
522. *Singh H.B., Havel J., Sommer L.* Studies on the reaction of uranium (VI) with ascorbic acid. – Collect. Czechosl. Chem. Communs, 1969, **34**, N 11.
523. *Sowden F.I.* Nature of the amino acid compounds of soil; II. Amino acids and peptides produced by partial hydrolysis. – Soil Sci., 1966, **102**, N 4.
524. *Spaeth Chr.* Aragonitische und calcitische Primarstrukturen im Schalenbau eines Belemniten aus der englischen Unterkreide. – Paläont. Z., 1971, **45**, N 1/2.
525. *Spaeth Chr.* Untersuchungen an Belemniten des Formenkreis um Neohibolites minimus (Miller, 1826) aus dem Mittel- und Oder-Alb Nordwestdeutschlands. – Beih. Geol. Jahrb., 1971, **100**.
526. *Srimathl R.A., Bacu D.R., Sreenivasava M.* Influence of host plants on the amino-acid make-up of Santalum Album Linn. – Current Sci., 1961, **30**, N 11.
527. *Stegemann N.* Proteine (conchagene) und Chitin im Stutzgewebe von Tintenfischen. – Z. phys. Chem., 1961, **331**, 269.
528. *Stegemann N.* Proteinc (conchagene) und Chitin im Stutzgewebe von Tintenfischen. – Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 1963, **331**, N 1–6.
529. *Stevenson F.J.* On the presence of fixed ammonium in rocks. – Science, 1959, **130**, N 3369.
530. *Stevenson F.J., Butler J.H.A.* Chemistry of humic acids and related Pigments. – In: Organic geochemistry. Methods and results. Berlin–Heidelberg–New York. Springer–Verl., 1969.
531. *Stevenson F.J., Cheng C.N.* Amino acid levels in the Argentine basin sediments: correlation with quaternary climatic changes. – J. Sediment. Petrol., 1969, **39**, N 1.
532. *Stevenson F.J., Tilo S.N.* Nitrogenous constituents of deep-sea sediments. – Advances in organic geochemistry, 1966. Pergamon Press, 1970.
533. *Swain F.M.* Limnology and amino-acid content of some lake deposits in Minnesota, Montana, Nevada and Louisiana. – Bull. Geol. Soc. America, 1961, **72**, N 4.
534. *Swain F.M.* Non-marine organic geochemistry. Cambridge Univ. Press, 1970, p. 207–210.
535. *Swain F.M., Blumenthals A., Millers R.* Stratigraphic distribution of amino acids in peats from Cedar Creck bog, Minnesota and Dismal Swamp, Virginia. – Limnol. Oceanogr., 1959, **4**, 119.
536. *Swain F.M., Venteris G., Ting F.* Relative abundance and order of stability of amino acids in some aquatic plants and associated freshwater sediments. – J. Sediment Petrol. 1964, **14**, N 1, 25.

537. *Talibudeen O.* Complex formation between montmorillonoid clays and amino acids and proteins. – Trans. Faraday Soc., 1954, 51, 582.
538. *Tanaka S., Hatano H., Itasaka O.* Biochemical studies on pearl. IX Amino acid composition of conchiolin in shell and pearl. – Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, 33, 543.
539. *Tanaka S., Hatano H., Suzue G.* Biochemical studies on pearl. VII. Fractionation and terminal amino acids of conchiolin. – J. Biochem. Japan Biochem. Soc., 1960, 47, N 1.
540. *Tappen H., Loeblich A.R.Jr.* Evolution of the oceanic plankton. – Earth Sci. Rev., 1973, 9, N 3.
541. *Tasch P.* Paleobiology of the invertebrates. New York–London–Sydney–Toronto, 1973.
542. *Tatzumoto M., Williams W., Prescott T., Hood D.* Amino acids in samples of surface sea water. – J. Marine Res., 1961, 19, N 2.
543. *Taylor J.D.* The structural evolution of the Bivalve shell. – Paleontology, 1974, 16, N 3.
544. *Taylor J.D., Kennedy W.J.* The influence of the Periostracum on the Shell structure of buvalve molluscs. – Calcified Tissue Res., 1969, 3, N 3.
545. *Terashima M., Ohshima K.* Amino fcid and amino sugar in Shinjiko Nakanoumi, southwest Japan.– Ghishitsugaku Zasshi, 1972, 78, N6; Ghem. Abstrs, 1972, 77, N 16.
546. *Theng K.G.* Formation, properties, and partitical applications of clay-organic complexes. – J. Roy. Soc. N.Z., 1972, 2, 437.
547. *Theng B.K.G.* Complexes of clay minerals with amino acids and peptides. – Chemie Erde. 1974, 33, N 2.
548. *Thiele H., Kettner H.* Uber Huminsäuren. – Kolloud. Z., 1953, 130, N 3.
549. *Trask P.D.* Origin and environment of source sediments of petroleum. Texas, Houston, 1932.
550. *Trask P.D.* Organic content of recent marine sediments, in recent marine sediments. Tulse, Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1939, 428.
551. *Travis D.F., Francois C.J., Bonar L.C., Glimcher M.J.* Gomparative studies of the organic matrices of interbrate mineralized tissues. – J. Ultrastruct. Res., 1967, 18, №5–6.
552. *Travis D.F., Francois C.J., Bonar L.C., Glimcher M.J.* Treatise on collagen, v. 1. Chemistry of collagen. London–New York, Acad. Press, 1967.
553. *Turekian K.K., Armstrong R.L.* Chemical and mineralogical composition of fossil molluscan shells from the Fox Hüls formation, South Dakota. – Bull. Geol. Soc. America, 1961, 72, 1817.
554. *Uhlenbruck G.* Application of pronasa in blood group research. II. A review. – Aertzl. Lab., 1969, 15, 6.
555. *Vallentyne J.R.* The molecular nature of organic matter in lakes and oceans, with lesser reference to sewage and terrestrial soils. – J. Fish. Res. Board Canada, 1957, 14, N 1.
556. *Vallentyne J.R.* Biogeochemistry of organic matter. II. Thermal reaction kinetics and transformation products of amino-compounds – Geochim. et cosmochim. acta, 1964, 28, N 2.
557. *Vallentyne J.R.* Pyrolysis of proline, leucine, arginine and lysine in aqueous solution. – Geochim. et cosmochim. acta, 1968, 32, N 12.
558. *Vallentyne J.R.* Pyrolysis of amino acids in Pleistocene Mercenaris chells. – Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33, N 11.
559. *Voss-Foucart M.F.* Paleoproteines des coquiles fossiles d'oeufs de dinosauriens du cretace superieur de provence: – Compar. biochem. physiol., 1968, 24, N 1.
560. *Voss-Foucart M.F., Bricteux-Grégoire S., Jeuniaux Ch., Florkin M.* Fossil proteins of graptolites. – Life Sci., 1965, 4, N 4.
561. *Voss-Foucart M.F., Grègoire Ch.* Biochemical composition and submicroscopic structure of matriecs of nacreous conchiolin in fossil Cephalopods (Nautiloids and ammonoids). – Inst. Roy. Sci. Natur. Belg., 1971, 47, 241.
562. *Voss-Foucart M.F., Grègoire Ch.* Experimental alteration of the Nautilus shell by factors involved in diagenesis and in metamorphism. Pt II. Amino acid patterns in the conchiolin matrix of the pyrolysed modern mother-of-pearl. – Bull. Inst. Sci. Nat. Belg., 1973, 49, N 9.
563. *Voss-Foucart M.F., Grégoire Ch.* On biochemical and structural alterations in fossil and in pyrolysed modern mother-of-pearl. – Biomineralization, 1975, N 6.

564. *Wada K.* Mineralization of the calcified tissue in molluscs. XI. Comparative biochemical study of the amino acid composition of conchiolins from calcite and aragonite, layers. – Nippon Suisan Gakkaishi Bull. Japan Soc. Sci., 1966, **32**, N 4.
565. *Wada K.* Mineralization of the calcified tissue in molluscs, XII. Specific patterns of nonmineralized layer conchiolin in the amino acid composition. – Nippon Suisan Gakkaishi. Bull. Japan Soc. Sci., 1966, **32**, N 4.
566. *Wada K.* Studies on the mineralization of the calcified tissue in molluscs. XIV. Modification on the amino acid pattern of proteins in the extrapallial fluid during the process of formation and mineralization of nacreous conchiolin in some bivalves. – Bull. Japan Soc. Scient. Fish., 1967, **33**, N 7.
567. *Walker G.F., Garrett W.G.* Complexes of vermiculite with amino acids. – Nature, 1961, **191**, 1389.
568. *Waskowiak H.* Geochemische Untersuchungen an rezenten Molluskenschalen mariner Herkunft. Freiberger Forschungsh. C, 1962, **136**.
569. *Watabe N.* Studies ion shell formation. XI. Crystal-matrix relationships in the inner layers of mollusk shells. – Ultrastruct. Res., 1965, **12**, N 3–4.
570. *Watabe N., Wilbur K.M.* Influence of the organic matrix on crystal type in mollusc. – Nature, 1962, **188**, N 4747, 334.
571. *Watkinson J.H.* A selenium-accumulating plant of the humid regions; Amanita muscarie. – Nature, 1964, **202**, N 4939.
572. *Weber J.N.* Skeletal chemistry of scleractinian reef corals uptake of magnesium from seawater. – Amer. J. Sci., 1974, **274**, N 1.
573. *Wehmiller J., Hare P.E.* Racemization of amino acids in marine sediments. – Science, 1971, **173**, 907.
574. *Welte D.H.* Organic matter in sediments. – In: Organic geochemistry methods and results. Springer–Verl., 1969.
575. *Welte D.H.* Recent advances in organic geochemistry of humic substances and kerogen. A review. – In: Advances in organic geochemistry,1973. Paris, 1974.
576. *Weiss O.* Organic derivatives of clay minerals, zeolites, and related minerals. – In: Organic geochemistry methods and results. New York, Springer–Verl., 1969.
577. *Wershaw R.L., Bouner G.E.* Pyrolysis of humic and fulvic acids. – Geochim. et cosmochim. acta, 1969, **33**, N 6.
578. *Wilbur K.M.* Shell structure and mineralization in molluscs. – In: Calcification in biological systems. Washington, Amer. Assoc. Advancement Sci., 1960.
579. *Wilbur K.M.* Shell formation and regeneration, v. I. Chap. 8. Physiology of mollusca. London, Acad. Press, 1964.
580. *Wilbur K.M., Watabe N.* Mechanisms of calcium carbonate deposition in coccoolithophoride and molluscs. – Proc. Intern. Conf. Trop. Oceanogr. Miami Beach. T'la, 1965, 1967.
581. *Williams P.M.* The distribution and cycling of organic matter in the ocean. La Jolia. USA, Res. Marine Resources, 1970.
582. *Wood E.J.F.* Microbiology of oceans and estuarias. – Elsevier Oceanography. Series 3, 1967.
583. *Wyckoff R.W.G.* Application de methodes of pysicochimiques a l'etude de fossiles. – Bull. Soc. franç. mineral et cristallogr., 1964, **87**, N 2.
584. *Wyckoff R.W.G.* The amino acid composition from pleistocene bones. – Biochim. et biophys. acta, 1964, **93**, N 2.
585. *Wyckoff R.W.G.* The biochemistry of animal fossils. – In: Scientechnick. Bristol, Eng., 1972.
586. *Ziechmann W.* Untersuchungen über die Infrarotspekteren von Huminsäuren. – Brennstoff-Chemie, 1958, **39**, N 23/24.
587. *Вебер В.В.* Нефтеносные свиты и их современные аналоги. Труды ВНИГНИ, вып. 128, Изд-во "Недра". М., 1973.
588. *Фокс С., Дозе К.* Молекулярная эволюция и возникновение жизни. Изд-во "Мир", 1975.
589. *Fox S.W., Harada K., Hare P.E.* Amino acid precursors in lz Lunar fines: limits to the contribution of jet exhaust – Geochem. Cosmochim. Acta, 1976, **40**, N 9.
590. *Oro J.* Space Life Sci., 1972, **3**, 507.
591. *Nagy B., Modzeleski J.E.*, et al. Carbon compounds in Appolo 12 lunar samples. Nature, 1971, **232**, N 5306.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Глава I. Остатки организмов – источник органических соединений в современных и ископаемых осадках 6

Глава II. Современное представление об аминокислотах биологического происхождения 13
Группы и структурные формулы аминокислот 14
Стереохимия аминокислот 17
Физико-химические свойства аминокислот 18

Глава III. Аминокислоты в водах и осадках современных морей и океанов 23
Аминокислоты в морской воде 26
Аминокислоты в иловых и подземных водах 32
Аминокислоты в водной взвеси современных морей и океанов 34
Аминокислоты в осадках современных морей и океанов 37
Геохимические условия сохранности органического вещества в осадках 46

Глава IV. Геохимия органического вещества скелетных тканей ископаемых организмов 55
Геохимия органического вещества раковин современных и ископаемых моллюсков 58
Органическое вещество скелетных тканей других ископаемых беспозвоночных 93
Органическое вещество скелетных остатков ископаемых позвоночных 98
Геохимические условия сохранности и пути превращения аминокислот в скелетных остатках ископаемых организмов 103

Глава V. Геохимия аминокислот осадочных пород 132
Аминокислоты в почвах, торфах, углях 133
Аминокислоты в других осадочных образованиях 136
Гуминовые кислоты, меланоидины и аминокислоты 143
Геохимия аминокислот в осадочных отложениях 161

Литература 177

Татьяна Васильевна
ДРОЗДОВА

ГЕОХИМИЯ АМИНОКИСЛОТ

*Утверждено к печати
Институтом геохимии
и аналитической химии АН СССР*

Редактор
И. А. Клинцова

Художественный редактор
И. К. Капралова

Технический редактор
Л. А. Куликова

Подписано к печати 25/X–77 г. Т–18614
Усл.печ.л. 12,5. Уч.-изд.л. 15,3
Формат 60×90 1/16. Бумага офс. №1
Тираж 900 экз. Тип.зак.503
Цена 1р.50к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117485,
Москва, В–485, Профсоюзная ул., 94а
1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В–34, 9-я линия, 12

1 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»